

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

127. BAND

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1944

Z. anal.
Chem.

Originalabhandlungen

	Seite
Beerwald, A., Über eine spektralanalytische Bestimmung des Calciums im Magnesium	1
Klement, R., Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) I (mit 1 Abbildung)	2
Lennartz, H. J., Erweiterung der quantitativen Analyse organischer Substanzgemische mittels Mikro-Refraktionsbestimmung (mit 3 Abbildungen)	5
Scholz, G., Über konduktometrische Schwefelbestimmungen im Anschluß an die Verbrennung nach Grote und Krekeler (mit 1 Abbildung)	11
Ievins, A. und Grinšteins, V., Zur Bestimmung des Calciums als Molybdat (mit 1 Abbildung)	20

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien

Literatur (G. Hesse. F. Löwe)	35
Apparate für die Maßanalyse (A. L. Chaney. S. L. Phansalkar. P. Reiss. J. Mika. L. W. Winkler. N. G. Heatley. Fr. L. Hahn. G. Roeder. Rütgerswerke A. G. E. P. White. Z. Ja. Rabinowitsch. Z. Ja. Rabinowitsch und M. W. Osolina) [mit 6 Abbildungen]	36

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur (R. Fresenius und A. Gehring. O. Fuchs und Marianne Vulpius. G. Jander und F. Jahr. R. Strebing)	42
Eisen und Stahl (A. H. Jay und W. W. Stevenson. E. W. Colbeck, S. W. Craven und W. Murray. N. T. Wilkinson. G. A. Medwedewa und W. P. Remin. F. Willems. F. Fischer. E. Houdremont, P. Klinger und G. Blaschczyk)	43

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen (A. L. Ward und S. S. Kurtz jun.)	46
Abtrennung und Identifizierung von Aminen mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid (J. W. Alexander und S. M. Mc Elvain)	47
Bestimmung von Glucosamin in Proteinen (Margrethe Sørensen. I. Nilsson)	48
Potentiometrische Bestimmung des Übergangs der Diazogruppe in die Azogruppe (V. Krepelka und M. Blabolil)	48
Titrimetrische Pepsinbestimmung (B. Andersen)	49
Schnellprobe auf Cystin (G. Denigès)	50
Reaktionen von Fluorverbindungen mit Natrium, Kalium und Magnesium (A. L. Henne)	51
Mikrobestimmung von Hydroxylgruppen (H. K. Mitchell und R. J. Williams)	51
Bestimmung der ungesättigten Bindungen organischer Stoffe (H. J. Lucas und D. Pressman)	52

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

127. BAND

MIT 49 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1944

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.

Printed in Germany.

Inhalt des 127. Bandes.

Originalabhandlungen.

	Seite
Beerwald, A. , Über eine spektralanalytische Bestimmung des Calciums im Magnesium	1
Ievins, A. und Grinšteins, V. , Zur Bestimmung des Calciums als Molybdat (mit 1 Abbildung)	20
Klement, R. , Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) I (mit 1 Abbildung)	2
Lennartz, H. J. , Erweiterung der quantitativen Analyse organischer Substanzgemische mittels Mikro-Refraktionsbestimmung (mit 3 Abbildungen)	5
Mitoff, D. und Schaaf, E. , Die Anwendung der „Wahlelektrode“ zur Bestimmung von Anionen in wäßriger Lösung (mit 3 Abbildungen)	139
Papp, S. , Ein modifiziertes Verfahren zur genauen Bestimmung der freien Kohlensäure in Wasser	167
Plank, J. , Filterstäbchen in der qualitativen Analyse	180
Rasin-Streden, R. , Betriebsmethoden zur quantitativen Bestimmung von Neodym und Praseodym in Ceriterdengemischen auf optischem Wege (mit 4 Abbildungen)	97
Rasin-Streden, R. und Müller-Gamillscheg, Maria , Potentiometrische Schnellbestimmung von Cer und Ceriterden in Cereisen, Cermischmetall und cerithaltigem Material (mit 2 Abbildungen)	81
Richter, F. , Zur photometrischen Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromejanin R. II. Teil (mit 2 Abbildungen)	113
Ripan, Raluca und Popper, E. , Analytische Untersuchungen über das Thallium-Ion. III. Mitteilung: Konduktometrische Bestimmung des Thallium I-Ions als Thalliumhalogenid	173
IV. Mitteilung: Konduktometrische Bestimmung des Thallium I-Ions als Thallium-Calciumeisen II-cyanid	177
Sarudi (v. Stetina), I. , Die Trennung des Kupfers von Cadmium mit Natriumthiosulfat	161
Scholz, G. , Über konduktometrische Schwefelbestimmungen im Anschluß an die Verbrennung nach Grote und Krekeler (mit 1 Abbildung)	11
Schulek, E. , Praktische Winke zur Ausführung titrimetrischer Bestimmungen	196
Soos, Ilona , Beiträge zur Gasanalyse. V. Weitere Anwendungen des Druckverfahrens	188
Szabó, Z. , Beiträge zur Gasanalyse. VI. Oxydimetrische Ausführung der Winklerschen Sauerstoffbestimmung	192
Szabó, Z. und Soos, Ilona , Beiträge zur Gasanalyse. IV. Die Bestimmung des Sauerstoffs	181

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Eichler. K. Fresenius. R. Fresenius.

	Seite
Literatur (G. Hesse. F. Löwe)	35
Apparate für die Maßanalyse (A. L. Chaney. S. L. Phansalkar. P. Reiss. J. Mika. L. W. Winkler. N. G. Heatley. Fr. L. Hahn. G. Roeder. Rütgerswerke A. G. E. P. White. Z. Ja. Rabinowitsch. Z. Ja. Ra- binowitsch und M. W. Osolina) [mit 6 Abbildungen]	36
Neßler-Reagens (A. P. Vanselow)	143
Prüfung auf Phosphorsäure (F. K. Pittman)	144
Reaktion anorganischer Ionen mit Salicylaldoxim (J. F. Flagg und N. H. Furman)	144
Oberflächenaktive Körper als Mittel zum Absetzen des Niederschlages (Ch. M. Alter und D. S. Thomas)	145
Verwendung von Netzmitteln bei Glasbüretten (W. H. White)	145
Herstellung von Asbestfiltern (B. L. Kaspin)	145
Gas-Waschvorrichtung (W. R. Rinelli und K. S. Willson) [mit 1 Abbildung]	145
Tragbare Saugpumpe (R. C. Hockett)	146
Laboratoriumsgeräte (G. Valensi. R. H. Christ und F. B. Brown. L. Wil- liams und A. H. Wilson Busby. L. S. Echols jun. M. A. Smith und F. L. Hayes. C. H. Townes. H. K. Alber. A. Knoll und J. Schukal. E. P. Barrett und W. F. Holbrook. J. S. Blair. A. V. Grosse. W. N. Ipatjew und A. V. Grosse. H. J. Hall und G. B. Bachman. A. Kle- menc. A. Stock. H. Kühne und A. Bellmann. J. Haller. W. H. Al- brecht. P. H. Prausnitz. H. Hillemann. H. A. Wilhelm. W. Mac Nevin und H. S. Clark. K. R. More. R. F. Humphreys und W. W. Watson. P. A. Anderson. G. Atchison und D. O. Holland. H. Sie- bert und T. Langer) [mit 5 Abbildungen]	197
Ultrazentrifuge (The Svedberg)	202
Ultrafiltration, Dialyse (H. Duclaux und M. Amat. A. Dobry. P. Gibert und A. Durand-Gasselin)	202
Apparate zur Gasanalyse (E. C. Ward. Power Patents Co. J. D. Morgan und A. S. Sullivan. T. C. Sutton. A. Romwalter. W. J. Huff)	202

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. R. Fresenius.

Literatur (R. Fresenius und A. Gehring. O. Fuchs und Marianne Vul- pius. G. Jander und F. Jahr. R. Strebing)	42
Eisen und Stahl (A. H. Jay und W. W. Stevenson. E. W. Colbeck, S. W. Craven und W. Murray. N. T. Wilkinson. G. A. Medwedewa und W. P. Remin. F. Willems. F. Fischer. E. Houdremont, P. Klinger und G. Blaschczyk)	43
Maßanalytische Bestimmung von Mangan, Chrom und Nickel in legierten Stählen aus einer Einwaage (L. Silverman und O. Gates)	146

Bestimmung von Rhenium in Molbdänglanz (C. F. Hiskey und V. W. Meloche)	146
Bestimmung kleiner Mengen Ruthenium (W. J. Rogers, F. E. Beamish und D. S. Russell)	147
Bestimmung von Schwefel (J. B. Lewis, R. St. Gibbs und F. B. Clardy) . .	147
Bestimmung von Fluor (A. Langer)	148

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

P. Kainrath, Edith Kroupa.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen (A. L. Ward und S. S. Kurtz jun.)	46
Abtrennung und Identifizierung von Aminen mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid (J. W. Alexander und S. M. McElvain)	47
Bestimmung von Glucosamin in Proteinen (Margrethe Sørensen, I. Nilsson)	48
Potentiometrische Bestimmung des Übergangs der Diazogruppe in die Azogruppe (V. Krepelka und M. Blabolil)	48
Titrimetrische Pepsinbestimmung (B. Andersen)	49
Schnellprobe auf Cystin (G. Denigès)	50
Reaktionen von Fluorverbindungen mit Natrium, Kalium und Magnesium (A. L. Henne)	51
Mikrobestimmung von Hydroxylgruppen (H. K. Mitchell und R. J. Williams)	51
Bestimmung der ungesättigten Bindungen organischer Stoffe (H. J. Lucas und D. Pressman)	52
Titration kleiner Mengen Nicotin (L. D. Goodhue, J. R. Spies) [mit 2 Abbildungen]	53
Tüpfelanalyse von Heilmitteln (O. Frehden und K. Fürst, O. Frehden und Chen-Hua Huang, D. Ganassini)	148
Maßanalytische Bestimmung von Rotenon (H. A. Jones, H. A. Jones und J. J. T. Graham)	150
Bestimmung einzelner Elemente in organischen Verbindungen (S. Natelson und E. B. Conner, S. Natelson, S. St. Brodie und E. B. Conner, D. Millin, A. K. Parpart und A. J. Dziemian, V. A. Aluise, G. H. Young, E. P. Clark, A. Friedrich, R. B. Bradstreet, Ch. W. Beazley, R. H. Kimball und L. E. Tufts) [mit 7 Abbildungen]	204

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius, Hanna Schmidt.

Untersuchung von Getreide, Mehl und Backwaren (U. Hanke, H. Marzotowicz, A. Rotsch, Z. Wierzchowski, E. A. Schmidt, K. Trognitz, H. C. Becker, R. T. Milner und R. H. Nagel, W. F. Geddes und N. Milton, Verband Deutscher Landwirtsch. Untersuchungsanstalten, G. Brückner, J. Herry, V. B. Yevstigneyev, E. Berliner, E. Ohlsson, A. Rotsch und J. Pietz, E. Berliner und R. Rüter, W. Neuwohner, F. di Stefano und B. Visintin, K. Schöttler, H.

Diller, A. Lacerda, H. Haewecker, H. Scholz, D. Ssokolow, N. Schtschasstny, A. Fornet, G. J. Mueller, K. Clever, E. Staudt, P. Pelshenke, P. Diederling, S. Eisenberg, B. Drews, C. H. Bailey, C. O. Swanson, D. B. Iochelsson, O. N. Ssirotinina, M. W. F. Snethlage, W. H. Catheart und St. V. Lubet, J. R. Katz, N. A. Iwanow, A. Rotsch und U. Hanke, C. Baumann und J. Großfeld, Th. v. Fellenberg, F. Muntoni)	55
Literatur (J. C. Somogyi)	214
Vitaminbestimmungen (P. Meunier und A. Vinet, H. G. K. Westenbrink, D. A. van Dorp und M. Gruber, A. Fujita und I. Numata, A. Fujita und T. Sakamoto)	215
Wasser und Mineralwasser (J. F. Reith, J. Hoffmann)	217
Milchuntersuchung (E.-G. Voiret, E.-G. Voiret und Bonaimé, R. Vladoesco)	218
Fette und Öle (F. Pallauf, G. Bognár, H. P. Kaufmann, S. Fachini und G. Dorta)	220

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

A. Eichler, K. Fresenius, R. Fresenius, L. Hänel.

Literatur (R. Luede, H. Köhle)	65
Lacke, Anstrichstoffe (Hans Wolff, A. Franceson und R. Haug, Je. Ja. Goldenstein und N. K. Abarinowa, H. F. Payne, New York Paint and Varnish Production Club, Helena Kaflińska-Chiemlecka, A. Glazunov und L. Jenicek, W. Ehrenberg, B. W. Bak und I. M. Gerschank, P. Prill, C. P. A. Kappelmeier, F. Wachholtz, F. Wachholtz und W. K. Asbeck, W. König, Internationale Kommission zur Erforschung der Fettstoffe)	66
Technische Öle (C. G. Ludeman, H. Lamprey, E. E. Sommer und A. D. Kiffer)	150
Wassergehalt glycerinhaltiger Seifen (R. B. Trusler)	152
Kunststoffe (A. Schwittmann, S. Erk und W. Holzmüller) [mit 1 Abbildung]	152
Gerbstoffe (A. Boidin, A. Kuntzel, W. Löhlein)	154
Textilindustrie (J. Lebon, A. Cappelli und R. Tuffi, S. Awirom und A. Tatarinowa)	155
Textilindustrie (A. Cappelli und R. Tuffi, K. Schwertassek, K. Ozapla, J. Plail, E. Freedman und H. Nechamkin, R. Gerber und K. Lathrop, H. Rath, O. Mecheels, J. W. Groß und E. v. Roll, K. Heidler, S. G. Barker, B. A. Ryberg, W. I. Tepnin, P. M. Heertjes, H. Anton und F. Riecke, W. Sserdjukow, N. A. Juschkow)	220
Kunststoffe (F. Gottwald)	227
Leim, Klebmittel (A. I. Robinson und T. F. West, L. Ja. Ginsburg, A. Passynski und T. Gatowskaja, G. Zeidler und H. Schuster, F. Seelich, G. Zeidler und H. Hesse)	229
Photographie (C. Emmermann, W. Je. Bylinin und A. O. Ssimantschuk, E. Lehmann und E. Tausch, H. L. Baumbach, I. Goldmann, Je. Dubinskaja und N. Maximowa)	232
Kautschuk (E. T. Lessig, D. G. Berenstein und A. P. Barssukowa)	235
Düngemittel (A. P. Krjutschkowa, J. T. E. Barclay, U. Springer, H. R. Allen und L. Gault, K. D. Jacob und T. H. Tremearne)	236

	Seite
Pflanzenanalyse (R. Balks und O. Wehrmann. K. Naumann. F. E. Eidmann)	237
Bestimmung des Schwefels in pflanzlichen und tierischen Stoffen (H. Stotz)	239
Pyrethrumwertbestimmung (M. S. Lowman und W. N. Sullivan)	240
Preis ausschreiben (Physikalischer Verein in Frankfurt a. M.)	240

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. P. Kainrath. Edith Kroupa.

Literatur (E. Abderhalden)	79
Direkte Kreatinbestimmung (Ch. F. Schaffer. H. W. Larson. O. Folin und A. Svedberg. O. Folin. O. Folin und H. Wu)	79
Mikrobestimmung von Kalium in der enzymatischen Histochemie (B. Norberg. K. Linderström-Lang und H. Holter. K. Linderström-Lang) [mit 1 Abbildung]	156
Mikrobestimmung von Arsen (A. E. How)	158





Über eine spektralanalytische Bestimmung des Calciums im Magnesium.

Von

A. Beerwald, Heringen (Werra).

Aus dem chem. Laboratorium der Wintershall A. G., Werk Heringen II.

[Eingegangen am 15. Januar 1944.]

Im Zusammenhang mit den Versuchen von W. Bulian¹⁾ zur Entwicklung einer calciumhaltigen Mg-Mn-Legierung wurde vom Verfasser schon vor Jahren eine spektralanalytische Methode zur Bestimmung des Calciums ausgearbeitet, die sich im Laufe der Zeit so gut bewährt hat, daß es angebracht erscheint, sie mitzuteilen.

Die in Frage kommende Calciumkonzentration erstreckt sich von etwa 0,05 bis 0,35% Ca. Die Bestimmung auf chemischem Wege²⁾ ist sehr umständlich und zeitraubend. Die spektrographische Bestimmung hat in diesem Fall nicht nur, was die Einfachheit und Schnelligkeit der Durchführung, sondern sogar auch was die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Ergebnisse anbelangt, sich der chemischen als überlegen erwiesen, eine Tatsache, die auf dem Gebiet der Spektralanalyse schon wert ist, betont zu werden.

In einer früheren Arbeit ist von W. Seith, gemeinsam mit dem Verfasser³⁾, am Beispiel des Pfeilsticker-Bogens gezeigt worden, daß es möglich ist, die zu analysierende Legierung gegen eine Elektrode aus einem reinen Metall zu schalten und die Linie der gesuchten Legierungskomponente mit einer Linie des Metalls der Gegenelektrode zu vergleichen.

Im vorliegenden Fall wurde nach dem gleichen Prinzip im kondensierten Funken gearbeitet. Ursprünglich war der Zweck dieser Arbeitsweise, ohne ein Stufenfilter auszukommen, da die in Frage kommenden Magnesiumlinien alle zu lichtstark sind, um mit einer Calciumlinie verglichen zu werden. Es hat sich jedoch auch beim Arbeiten mit dem Stufenfilter von Zeiss als zweckmäßiger erwiesen, die Kupferlinie beizubehalten, da das Intensitätsverhältnis dabei in stärkerem Maße von der Ca-Konzentration abhängig war als bei Verwendung von Magnesiumlinien (z. B. Mg I 3703,1 Å).

¹⁾ Ztschrft. f. Metallk. 31, 302 (1939). — ²⁾ Chemiker-Fachauschuß der Gesellschaft Metall und Erz, Analyse der Metalle, 1. Band: Schiedsverfahren, S. 239 (1942). — ³⁾ A. Beerwald und W. Seith, Ztschrft. f. Elektrochem. 44, 814 (1938); vgl. diese Ztschrft. 120, 185 (1940).

Es soll im weiteren darauf verzichtet werden, auf die Beschreibung der Spektralanalyse im vorliegenden Fall genauer einzugehen, da die spektralanalytische Arbeitsweise durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen als zur Genüge bekannt angesehen werden darf. Es genügt somit, wenn die speziellen Arbeitsbedingungen in Stichworten angeführt werden.

Elektroden: Mg-Legierung, 5 mm-Rundstab, an der Anfunkefläche kuppenförmig. Gegenelektrode aus Kupfer, 3 mm-Rundstab, ebenfalls kuppenförmig an der Anfunkefläche, Elektrodenabstand 3 mm.

Anregung: Funkenerzeuger nach O. Feußner, ohne Unterbrecher, volle Kapazität, volle Selbstinduktion, Transformatorstufe 2. Funkenstrecke mit U.V.-Licht bestrahlt, oder eine Lockspitze.

Belichtung: 2. Min. Vorfunkzeit, 45 Sek. Belichtungszeit.

Spektrograph: „Q 24“ mit Zwischenabbildung, aber ohne Zwischenblende, Dreistufenfilter (100%, 20% und 4% Durchlässigkeit).

Platten: Perutz-Silbereosin.

Entwickler: Metolhydrochinon.

Verglichene Linien: Ca 4226,7 (Filterstufe 20%), Cu 5105,5 (Filterstufe 100%).

Photometer: Zeiss-Spektrallinienphotometer.

Der mittlere Fehler beträgt, aus 25 Aufnahmen berechnet, $\pm 4\%$.

Ursprünglich wurde ohne Stufenfilter und mit den Linien Ca 3968,5 Å, Cu 5105,5 Å gearbeitet, wobei der mittlere Fehler $\pm 7\%$ betrug. Obgleich im ersten Falle eine Atom-, im zweiten eine Ionenlinie des Calciums verwendet wurde, konnten in beiden Fällen brauchbare Ergebnisse erzielt werden. Der etwas größere Fehler im zweiten Fall erklärt sich vermutlich im wesentlichen dadurch, daß der Wellenlängenunterschied und damit der Abstand der Linien auf der Platte recht groß ist.

Ein Aluminiumgehalt von mehreren Prozenten scheint das Intensitätsverhältnis der Linien zu beeinflussen. Das Verfahren eignet sich somit nur für aluminiumfreie Legierungen, es sei denn, daß die Testlegierungen einen entsprechenden Aluminiumgehalt aufweisen.

Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) I.

Von

Robert Klement.

[Eingegangen am 17. Januar 1944.]

Bei der technischen Bedeutung der Phosphorsäure spielt ihre analytische Behandlung eine wichtige Rolle. In der qualitativen Analyse ist bekanntlich ihre Abtrennung im Trennungsgang der Kationen zur Vermeidung von Störungen unumgänglich. Soweit nicht neue Trennungs-

verfahren¹⁾ bei Anwesenheit von Phosphaten diese unmittelbar zur Durchführung der Trennung auswerten, muß bei den älteren Verfahren die Phosphorsäure durch Zusatz bestimmter Reagenzien in unlösliche Form gebracht und auf diese Weise aus der Analysenlösung entfernt werden. Durch den Zusatz der Reagenzien entsteht die Gefahr der Verunreinigung der Analysenlösung, was wiederum eine erhöhte Aufmerksamkeit und unter Umständen eine Mehrarbeit erfordert. Ein Verfahren, das diese Mängel vermeidet, aufzufinden, dürfte lohnend sein.

In den neuen Harzaustauschern, die von der I.G.-Farbenindustrie²⁾ unter dem Namen „Wofatit“ in verschiedenen Mustern hergestellt werden, liegen Stoffe vor, die es ganz allgemein ermöglichen, Ionen wahlweise aus Lösungen zu binden und bei geeigneter Behandlung des Austauschers wieder freizumachen. Die Harzaustauscher zerfallen in zwei Gruppen, nämlich Anionen- und Kationenaustauscher, je nachdem, ob sie als wirksame Gruppen Amino- oder Iminogruppen bzw. Carboxyl-, Sulfosäure- oder phenolische Hydroxylgruppen enthalten. Für die Bindung der Phosphat-Ionen kommt demnach vor allem ein Anionenaustauscher (z. B. Wofatit M) in Betracht. Durch diesen können die Phosphat-Ionen festgehalten werden, während die Kationen in der Lösung verbleiben, die ohne weiteres dem analytischen Trennungsgang unterworfen werden kann.

Leider sind die bei derartigen Versuchen mit Wofatit M erhaltenen Ergebnisse bei Anwesenheit dreiwertiger Ionen wie Al, FeIII unsicher, so daß zunächst dieses einfachste Verfahren für allgemeine Anwendung nicht brauchbar ist. Weitere Versuche sind im Gange.

Grundsätzlich brauchbar für eine Abtrennung von Phosphorsäure ist aber auch ein Kationenaustauscher, z. B. Wofatit KS. Bei der Behandlung einer Lösung, die neben irgendwelchen Kationen und Anionen auch Phosphat-Ionen enthält, mit Wofatit KS werden von diesem die Kationen gebunden, während die abfließende Lösung alle Anionen und somit auch die Phosphorsäure enthält. Die Bindung der Kationen an den Austauscher kann durch nachfolgende Behandlung mit z. B. Salzsäure aufgehoben werden, wobei nunmehr eine salzsaure, phosphorsäurefreie Lösung der Kationen erhalten wird, die dem weiteren Trennungsgang unterworfen werden kann. Dieses Verfahren ist grundsätzlich bei Gegenwart aller in Betracht kommenden Kationen³⁾ anwendbar. Es

¹⁾ W. Fischer, W. Dietz, K. Brünge und H. Grieneisen, *Angew. Chem.* 49, 719 (1936); vgl. diese *Ztschrft.* 108, 46 (1937). — W. Jander, *Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum* (1939). — W. Lohrer, diese *Ztschrft.* 124, 1 (1942). — ²⁾ R. Griessbach, *Beiheft Nr. 31 zu der Ztschrft. des Vereins Deutscher Chemiker*; *Angew. Chem.* 52, 215 (1939). — ³⁾ Es sind geprüft worden sämtliche Kationen aller auf die Schwefelwasserstoffgruppe folgenden analytischen Gruppen, einschließlich UO_2^{++} , La^{+++} , Ce^{+++} , Be^{++} .

hat den Vorteil schneller und durchaus sauberer Ausführbarkeit und ist im hiesigen Institut sowohl bei wissenschaftlichen Arbeiten als auch im Anfängerunterricht bereits mit Vorteil angewendet worden.

Ausführung des Verfahrens.

1. Einfahren des Wofatits KS. Etwa 50 g mit Wasser einige Stunden vorgequollener Wofatit KS werden in ein Glasrohr (siehe Abb. 1), das entweder mit einer großporigen Glasfritte, mit einer Porzellansiebplatte oder mit Glaswolle versehen ist, eingefüllt und mit 2 n-Salzsäure so übergossen, daß keine Luftblasen in der Wofatitschicht bleiben. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird durch Öffnen des Hahnes die Salzsäure abgezogen; hierauf wird mit destilliertem Wasser so lange nachgewaschen, bis im Waschwasser Chlor-Ionen nicht mehr nachweisbar sind¹⁾.



Abb. 1.

2. Binden der Kationen. Das nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltene salzsaure Filtrat, in dem auf übliche Weise die Anwesenheit von Phosphat festgestellt wurde, wird bis fast zur Trockne eingedampft und mit höchstens 20 ccm n-Salzsäure aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird nunmehr auf die nach 1. vorbereitete Säule gegeben, wobei wiederum auf Luftblasenfreiheit geachtet werden muß. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wird die Lösung abgelassen und die Säule mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlor- bzw. Phosphatreaktion gewaschen. Lösung und Waschwasser werden fortgeschüttet.

3. Freimachen der Kationen. Nun werden 80–100 ccm 5 n-Salzsäure auf die Säule gegeben und sehr langsam durchtropfen gelassen. Hierdurch werden die Kationen aus der Verbindung mit dem Wofatit freigemacht. Die Säule wird mit etwa 50 ccm destilliertem Wasser nachgewaschen. Die salzsaure Lösung der Kationen und das Waschwasser werden zur Vertreibung der Hauptmenge der Salzsäure eingedampft und dem weiteren Analysengang unterworfen.

4. Auswaschen der Säule und neues Einfahren. Die Säule wird nun mit destilliertem Wasser so lange nachgewaschen, bis Chlor-Ionen nicht mehr nachweisbar sind. Sie ist jetzt wieder eingefahren und für neue Verwendung bereit.

Zusammenfassung.

Mittels Harzaustauschers (Wofatit KS) wird eine einwandfreie Abtrennung der Phosphorsäure aus dem analytischen Trennungsgang da-

¹⁾ Eine etwaige Verunreinigung durch Eisen muß vor der Verwendung des Wofatits durch Auswaschen mit 5 n-Salzsäure und danach mit destilliertem Wasser entfernt werden.

durch ermöglicht, daß durch den Austauscher die Kationen gebunden werden, während die Phosphorsäure frei bleibt. Durch nachträgliche Behandlung des Austauschers mit Salzsäure werden die Kationen freigemacht und der weiteren analytischen Trennung unterworfen, während gleichzeitig der Austauscher wieder in den Arbeitszustand versetzt wird.

Ich danke der I.G.-Farbenindustrie A.-G., Werk Wolfen, für die freundliche Unterstützung der Versuche durch Bereitstellung der Wofatitmuster und durch Gedankenaustausch.

Die Versuche wurden ausgeführt von Frä. Ursula Wehdeking und Herrn R. Dmytruk.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie an der Deutschen Karls-Universität.

Erweiterung der quantitativen Analyse organischer Substanzgemische mittels Mikro-Refraktionsbestimmung.

Von

H. J. Lennartz.

Aus dem Pharmakognostischen Institut
der Deutschen Alpen-Universität Innsbruck.
Direktor: Prof. Dr. L. Kofler.

[Eingegangen am 20. Januar 1944.]

Vor kurzem berichteten L. Kofler und Mitarbeiter (1, 2)*) über ein Verfahren zur Gehaltsermittlung von Gemischen organischer Substanzen mit Hilfe der Glaspulvermethode. Das dort beschriebene Verfahren ist, wie die Autoren hervorheben, nur anwendbar auf Substanzen, die ohne Zersetzung schmelzen, die nicht allzu stark flüchtig sind und deren flüssige Phasen mischbar sind.

Hier soll über eine Erweiterung berichtet werden, die es ermöglicht, auch nicht mischbare, zersetzliche oder flüchtige Gemische und Paare mit weit auseinander liegenden Schmelzpunkten zu untersuchen.

Zu diesem Zweck prüft man die Komponenten und ihre Mischungen und das fragliche Gemisch nicht für sich allein, sondern im Gemisch mit einer bestimmten Menge einer geeigneten Mischsubstanz. Diese Gemische schmelzen wesentlich niedriger als die Reinsubstanzen und ihre Mischungen miteinander. Dadurch kann man die Lichtbrechung in Temperaturbereichen bestimmen, in denen die Substanzen sich noch nicht zersetzen und in denen die Flüchtigkeit geringer ist.

*) Die Literaturzusammenstellung findet sich am Schluß der Abhandlung auf S. 11.

Zur Aufstellung des Diagramms für die Substanzen A und B bestimmt man die Lichtbrechung von A im Gemisch mit z. B. gleichen Teilen einer geeigneten Mischsubstanz C. In der gleichen Weise wird die Lichtbrechung von B + C bestimmt. Ebenso werden die notwendigen Mischungen zwischen A und B stets mit einem Zusatz von gleichviel C bestimmt. Alle diese Punkte werden genau so wie bei der einfachen Methode in ein Diagramm eingetragen, wobei man sich aber bewußt sein muß, daß es sich nicht um Werte von reinem A und reinem B und ihren Gemischen, sondern um ihre Lösung in C handelt. Infolgedessen müssen auch unbekannte Gemische von A und B, die man mittels des Diagramms untersuchen will, mit ebensoviel C gemischt und dann auf ihre Lichtbrechung geprüft werden.

Vollständige Diagramme stellt man, worauf Kofler (2) schon bei der einfachen Methode hingewiesen hat, nur auf, wenn bei einem Substanzpaar mehrere Bestimmungen durchzuführen sind. Andernfalls begnügt man sich mit Teildiagrammen. Hierfür bestimmt man zuerst die Brechungsexponenten der Grundsubstanzen mit der Zumischung (A + C und B + C) und dann die Lichtbrechung des unbekannten Stoffpaares (A + B) mit der Zumischung C. Durch Abschätzung oder Rechnung (siehe später) ermittelt man die ungefähre prozentuale Zusammensetzung des Stoffpaares und stellt sich dann diese Mischung her. Nach Ermittlung der Lichtbrechung dieser bereiteten Mischung erkennt man dann meist schon die annähernde Abweichung von dem zu bestimmenden Stoffpaar. Nötigenfalls bereitet man sich jetzt noch eine Mischung, so daß die unbekannte Mischung im Teildiagramm möglichst nah zwischen den beiden Mischungen zu liegen kommt.

Auf die Notwendigkeit einer sorgfältigen Durchmischung wurde schon früher bei dem einfachen Verfahren hingewiesen (1, 2). Bei dem hier beschriebenen erweiterten Verfahren, wo man stets mit Mischungen arbeitet, muß auf besonders sorgfältiges Mischen geachtet werden. Man erreicht dies leicht und sicher, wenn man das Gemisch in einem Reibschälchen mit etwas Äther, Petroläther oder einer anderen flüchtigen Flüssigkeit benetzt und so lange verreibt, bis sich die Flüssigkeit verflüchtigt hat. In den wenigen Fällen, wo die Zugabe einer Flüssigkeit nicht angebracht ist, muß man entsprechend lange innigst trocken verreiben. Ein weiteres Durchmischen der Substanzen erreicht man durch das weiter unten zu besprechende Auf- und Abbewegen des Deckglases bei und nach dem Schmelzen.

Für die Herstellung der mikroskopischen Präparate verwendet man so viel Substanz, daß die entstehende Schmelze etwa die Hälfte des Raumes zwischen Objektträger und Deckglas ausfüllt. Man legt das Präparat ein wenig oberhalb der Schmelztemperatur des Gemisches auf, dann drückt man das Deckglas mit einer Pinzette fest gegen die Substanz, bis sie durch ihre eigene Schmelze ganz durchfeuchtet ist. Beginnt die Schmelze seitlich abzulaufen, so bewegt man das Deckglas schnell auf und ab, so daß die letzten noch nicht geschmolzenen Anteile des Gemisches von der Schmelze umspült und schnell darin gelöst werden. Setzt man das Präparat dagegen

einer langsam ansteigenden Temperatur aus, so schmelzen die letzten Anteile des Gemisches gewöhnlich höher, da zu lange Gelegenheit zur Entmischung (Abfließen der zuerst geschmolzenen Teile) geboten wird. Man läuft unter Umständen Gefahr, bis in den Zersetzungsbereich hinein erhitzen zu müssen.

Ist man einmal in das Verfahren eingearbeitet, so kann man die einzustellende Schmelztemperatur des Gemisches ungefähr vorausberechnen. Andernfalls orientiert man sich kurz durch einen Vorversuch.

Die Auswahl der Zumischsubstanz richtet sich nach ihrer Depressionsfähigkeit. Man nimmt einen Stoff, welcher mit der zersetzlichen Komponente ein möglichst tief liegendes Eutektikum hat. Er soll selbst nicht flüchtig oder zersetzlich sein und seine Schmelze muß einen scharfen Umschlagpunkt der Lichtbrechung haben, d. h. die Beckesche Linie soll in kleinem Temperaturintervall umschlagen. Anhaltspunkte für diese Voraussetzungen sind aus den Schmelzpunkttabellen von Kofler (3) zu entnehmen.

Die Menge der Zumischung richtet sich nach der Stärke der Zersetzlichkeit oder Flüchtigkeit der fraglichen Komponente des Gemisches. Ist die Zersetzlichkeit groß, so gibt man möglichst viel Depressionssubstanz zu. In manchen Fällen ist das Zumischen von sogar zwei Substanzen von Vorteil. Man muß jedoch berücksichtigen, daß der Unterschied der Brechungsexponenten der beiden Stoffe um so kleiner wird, je mehr Mischsubstanz verwendet wird, und daß somit die Genauigkeit der Ermittlung Einbuße erleidet. Wir werden also bestrebt sein, stets mit einem Minimum an Zumischungssubstanz auszukommen. Ist man einmal etwas eingearbeitet, so gewinnt man schnell einen Blick für die optimale Zumischungsmenge.

Soll beispielsweise das zersetzliche Alkaloidsalz Narcotinhydrochlorid im Gemisch mit einer anderen Substanz quantitativ ermittelt werden, so ist für diese zersetzliche Substanz eine geeignete Mischsubstanz das Salophen (Acetyl-p-aminosalol). Das Eutektikum liegt bei 125° , also 67° unter der Zersetzungstemperatur des Narcotinhydrochlorids (F. $190-194^{\circ}$). Ist die andere Komponente des Gemisches z. B. das bei 173° zersetzliche Alypinhydrochlorid, so ist auch hier Salophen als Depressionssubstanz geeignet, mit dem es eine eutektische Temperatur von 119° aufweist. Salophen ist außerdem recht beständig und hat einen scharfen Umschlagpunkt der Lichtbrechung. Da Narcotinhydrochlorid ein relativ stark zersetzlicher Stoff ist und Alypinhydrochlorid dazu noch einen um 20° tieferen Zersetzungsschmelzpunkt hat, muß darauf abgezielt werden, die Schmelzpunkte der Komponenten dieses Gemisches möglichst stark zu erniedrigen. Da die Differenz zwischen den Brechungsexponenten von Alypinhydrochlorid ($1,4937-1,4840$ bei 173°) und der theoretischen Lichtbrechung der Schmelze des Narcotinhydrochlorids (etwa $1,5800$) verhältnismäßig groß ist, hat sich in diesem Fall eine Zumischung von gleichen Teilen Salophen als optimal erwiesen. Das Diagramm, das sich

für dieses Stoffpaar bei einer Zumischung von Salophen im Verhältnis 1:1 ergibt, ist in Abb. 2 zu sehen. Wir arbeiten hier bis zu 70° unterhalb des Schmelzpunktes von Narcotinhydrochlorid.

Krystallwasserhaltigen Substanzen entzieht man zweckmäßig vor Durchführung der Wägungen das Wasser. Dies gelingt meist durch Trocknen bei 110–140° im Trockenschrank. Das zu bestimmende Gemisch sollte auch vor der Wägung zum Zwecke der Zumischung entwässert werden. Nach der quantitativen Ermittlung muß man dann das Ergebnis durch Rechnung unter Zugrundelegung der Molekulargewichte der betreffenden Stoffe mit und ohne Krystallwasser korrigieren.

Das Mischverfahren wurde im Institut mit besonderem Erfolg bei Gemischen mit zersetzlichen Alkaloidsalzen und auch mit vielen anderen zersetzlichen Substanzen erprobt, so z. B. bei den Gemischen Veronal — Papaverinhydrochlorid, Acetanilid — Chininhydrochlorid, Papaverinhydrochlorid — Atropinsulfat, Albucid — Neo-Uliron, Butolan — Thymol, Aspirin — Novatophan.

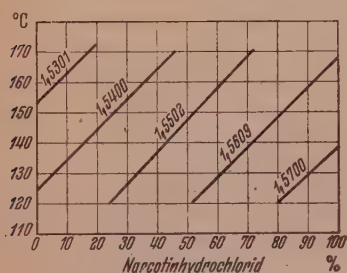


Abb. 2.

Alpyrinhydrochlorid — Narcotinhydrochlorid + Salophen.

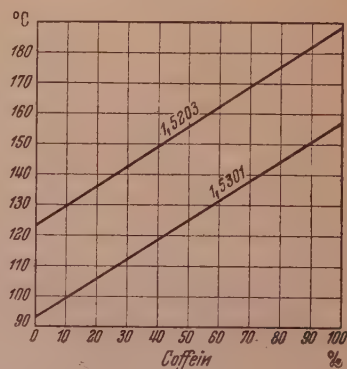


Abb. 3.

Cardiazol — Coffein + Salophen + Acetanilid.

Auch bei Stoffpaaren, deren Schmelzpunkte für das einfache Verfahren eine zu große Differenz (mehr als 70–100°) aufweisen, wählt man eine Depressionssubstanz nach denselben Richtlinien wie bei der Bestimmung von Gemischen mit zersetzlichen Komponenten. Cardiazol z. B. schmilzt bei 59° und Coffein bei 236,5°. Dieses Stoffpaar kann nach dem Mischverfahren quantitativ ermittelt werden. Als optimale Zusammensetzung ergab sich hier ein Gemisch mit 30% Salophen und 30% Acetanilid. Trotz der Anwesenheit von insgesamt 60% fremder Stoffe beläuft sich der Fehler bei der Ermittlung gewöhnlich nicht höher als durchschnittlich $\pm 1\%$. Wir arbeiten hier in einem Bereich bis zu 140° unterhalb des Schmelzpunktes von Coffein (Abb. 3).

Auch lassen sich Diagramme mit solchen Stoffen aufstellen, die im Bereich ihrer Schmelzpunkte zu flüchtig sind, (z. B. Coffein oder Theophyllin), um nach dem einfachen Verfahren quantitativ bestimmt werden zu können.

Weiter können durch das Zumischverfahren solche Stoffe der quantitativen Ermittlung zugeführt werden, deren Schmelzen Brechungsexponenten aufweisen, für die in unserer Skala keine Glaspulver mehr vorhanden sind, also solche unter 1,4339 und über 1,6718 (3). Hier wählt man solche Zumischsubstanzen, deren Schmelzen eine Lichtbrechung haben, die möglichst weit von der fraglichen Substanz abweicht. Es genügt dann in der Regel eine geringe Zuwägung. Die Schmelze von Urethan hat einen Brechungsindex, der kleiner als 1,4339 ist. Das Schaubild Urethan — Phenylurethan mit einer Zumischung von wenig Azobenzol läßt sich so beispielsweise ermitteln.

Auch Substanzen, deren flüssige Phasen nicht mischbar sind, können durch Zumischen einer dritten Komponente zur Lösung gebracht und dann mittels Mikro-Refraktionsbestimmung quantitativ ermittelt werden. Man wählt hier eine Zumischsubstanz, in der sich sowohl die eine, als auch die andere Komponente des Stoffpaares löst. Zum Beispiel sind die Schmelzen von Thiosinamin und Azobenzol nicht mischbar. Versetzt man ein Gemisch dieses Stoffpaares jedoch mit Phenyläthylharnstoff, so erhält man nur eine flüssige Phase, deren Lichtbrechung mit Glaspulvern unter dem Mikroskop zu ermitteln ist. So läßt sich das Diagramm dieses Stoffpaares mit einer Zumischung von wenig Phenyläthylharnstoff aufstellen.

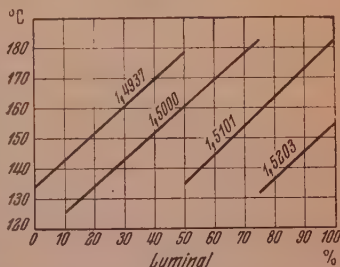


Abb. 4.

Veronal — Luminal + Phanodorm.

Über die bis jetzt aufgeführte Erweiterung der Mikro-Refraktionsbestimmung hinaus können auch mit Hilfe des Zumischverfahrens Drei- oder Mehrstoffsysteme in Verbindung mit anderen physikalischen oder chemischen Methoden der quantitativen Analyse zugeführt werden. Läßt sich z. B. von einem zu ermittelnden Dreistoffgemisch eine Komponente (oder von einem Vierstoffgemisch zwei Komponenten usw.) auf chemischem oder physikalischem Weg bestimmen, so kann man dann anschließend unter Anwendung des Zumischverfahrens (die Zumischung ist in diesem Fall die auf anderem Weg ermittelte Komponente) die beiden restlichen Substanzen quantitativ erfassen.

In dem Barbitursäuregemisch Veronal — Luminal — Phanodorm läßt sich nach Angabe der „Untersuchungsmethoden für Arzneispezialitäten“ (4) mittels Bromaddition der Gehalt an Phanodorm ermitteln. Luminal und Veronal können dann mit Hilfe des Zumischverfahrens quantitativ bestimmt werden, ohne daß das Phanodorm aus dem Dreistoffgemisch entfernt werden müßte. Abb. 4 zeigt das Diagramm für den Fall, daß in dem Gemisch 50% Phanodorm anwesend wären.

So lassen sich besonders für die pharmazeutische Praxis wichtige Gemische auch in Verbindung mit chemischen Methoden rasch und sicher quantitativ bestimmen.

Für eine Mikro-Refraktionsgehaltsbestimmung mit Mischverfahren benötigt man bei Vorlage des Diagrammes 15—20 Min. Liegt das Schaubild nicht vor und bereitet man sich wie oben beschrieben zuvor ein Teildiagramm, so braucht man $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. Auch die Reproduzierbarkeit der Lichtbrechungswerte ist bei diesem Verfahren gut. Die Fehlerbreite der quantitativen Bestimmungen liegt in günstigen Fällen unter $\pm 1\%$, in weniger günstigen nicht über ± 2 bis $\pm 3\%$.

Man sollte erwarten, daß man die Diagramme für die einfache und für die hier beschriebene erweiterte Methode errechnen kann, wenn man von beiden Komponenten bzw. ihren einfachen Gemengen mit den Mischsubstanzen die Werte für je zwei Gläser und damit die Temperaturkoeffizienten kennt. Es hat sich aber gezeigt, daß die berechneten Diagramme nur bei manchen Substanzpaaren mit den empirisch ermittelten genau übereinstimmen, bei anderen dagegen Abweichungen von mehreren Prozenten bis zu 5% ergeben. Zum Teil hängt dies bei Verwendung der Rotfilter damit zusammen, daß die Dispersionsunterschiede einer Schmelze gegenüber den einzelnen Gläsern verschieden groß sind. Da aber auch bei Verwendung von Natriumlicht die berechneten Diagramme ebenfalls Abweichungen von den empirisch gefundenen zeigen, müssen noch andere Ursachen vorhanden sein. Darauf gerichtete Versuche bei einigen Systemen zeigten unregelmäßige Änderungen der Temperaturkoeffizienten. Trotz dieser Einschränkungen ist die Vorausberechnung bei Aufstellung eines empirischen Teildigrammes von Nutzen, weil dadurch die herzustellenden Mischungen besser vorausbestimmt werden können.

Zusammenfassung.

Zersetzliche oder stark flüchtige Substanzen können der quantitativen Analyse mit Hilfe der Mikro-Refraktionsbestimmung zugänglich gemacht werden, wenn man eine geeignete Substanz zumischt, so daß diese den Schmelzpunkt der zersetzlichen oder flüchtigen Komponente so weit herabsetzt, daß sich in diesem Bereich gut reproduzierbare Brechungsindexbestimmungen mit Hilfe der Glaspulvermethode durchführen lassen. Erst wird die Lichtbrechung der einzelnen Komponenten mit dem gleichen Prozentsatz Zumischung bestimmt, dann werden in der üblichen Weise Diagramme bzw. Teildigramme aufgestellt. Da auf diese Weise in einem viel tieferen Temperaturbereich (bis zu 140° unterhalb des Schmelzpunktes einer Komponente) gearbeitet wird, können durch das Zumischverfahren auch solche Systeme erfaßt werden, bei denen die Komponenten für die einfache Mikro-Refraktionsgehaltsbestimmung eine zu große Schmelzpunktsdifferenz (über 100°) aufweisen. Auch die wenigen Substanzen, bei

denen die Lichtbrechung der Schmelzen nach oben oder unten über den Bereich der Koflerschen Glaspulverskala hinausreicht, können durch geringe Zumischung quantitativ ermittelt werden. Weiter lassen sich durch geeignete Zumischung solche Stoffe quantitativ bestimmen, deren flüssige Phasen nicht ineinander löslich sind. Schließlich können in Verbindung mit dem Mischverfahren Drei- und Mehrstoffsysteme erfaßt werden, bei denen ein oder mehrere Stoffe nach anderen physikalischen oder chemischen Methoden zuvor bestimmt werden.

Literatur.

1. L. Kofler und M. Baumeister, diese Ztschrft. **124**, 385 (1942).
2. L. Kofler, Arch. der Pharm. (im Druck).
3. L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beihefte zur Ztschrft. des Vereins Deutscher Chemiker, Nr. 46 (1942).
4. Spezialitäten-Kommission des internationalen Apothekerbundes, Untersuchungsmethoden für Arzneispezialitäten, 2. Aufl. (1938).

Über konduktometrische Schwefelbestimmungen im Anschluß an die Verbrennung nach Grote und Krekeler.

Von

Günther Scholz.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

[Eingegangen am 21. Januar 1944.]

I. Einleitung.

Unter den Methoden zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen¹⁾ und zur Bestimmung des abröstbaren Schwefels in Schwefelkiesen²⁾ nimmt die Verbrennungsmethode nach W. Grote und H. Krekeler³⁾ einen bevorzugten Platz ein. Ihre Vorzüge liegen in dem geringen Zeitaufwand für die Verbrennung selbst, in der auch für ungeübte Kräfte leichten Erlernbarkeit und in der Möglichkeit, nach einem einzigen Verbrennungsgang Schwefel und Halogen quantitativ erfassen zu können.

Zur Orientierung sei im folgenden die Methode kurz beschrieben⁴⁾.

¹⁾ Eine kritische Zusammenstellung älterer Verfahren zur Schwefel- und Halogenbestimmung in organischen Substanzen und der Methode nach Grote und Krekeler findet sich bei B. Wurzschnitt und W. Zimmermann, diese Ztschrft. **114**, 321 (1938). — ²⁾ B. Wurzschnitt und W. Zimmermann, a. a. O., S. 335 ff. — ³⁾ Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 463 (1934). — ⁴⁾ Weitere Einzelheiten der Verbrennungstechnik, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, finden sich bei W. Grote und H. Krekeler, a. a. O., B. Wurzschnitt und W. Zimmermann, a. a. O. und A. Schöberl, Angew. Chem. **50**, 334 (1937); vgl. diese Ztschrft. **114**, 341 (1938).

In ein Quarzrohr sind eine durchlochte Klarquarzplatte und zwei Quarzfilterplatten eingeschmolzen. Der Raum zwischen den beiden Quarzfilterplatten wird auf helle Rotglut erhitzt. An das Quarzrohr schließt mittels Schliffs die Vorlage aus Quarz oder Duranglas an. Sie ist durch eine Filterplatte in zwei Räume geteilt, deren unterer eine Füllung von Quarz- bzw. Duranglasperlen enthält. Die Substanz, in einem Schiffchen, wird mit kleiner Flamme erhitzt, zugleich wird ein Luft- oder Sauerstoffstrom durch die Apparatur gesaugt. Dabei ist die Vorlage mit etwa 100 *ccm* Flüssigkeit (etwa 3%ige Wasserstoffperoxydlösung für Verbrennungen auf Schwefel allein, etwa 3%ige Wasserstoffperoxydlösung, die etwa 0,1 n an Natronlauge ist, für Verbrennungen auf Schwefel und Halogen), etwa hälftig verteilt auf die beiden Vorlageräume, beschickt. Die bei der Verbrennung sich bildenden Nebel werden im ersten Raum der Vorlage befeuchtet, aggregieren dann in der Fritte und werden in der Flüssigkeit des zweiten Raumes der Vorlage quantitativ absorbiert. Alles entstandene Schwefeldioxyd wird zu Schwefeltrioxyd oxydiert. Nach der Verbrennung wird die Vorlage geleert, ausgespült und die Flüssigkeit auf ein gemessenes Volumen, meist 200 *ccm*, aufgefüllt. In gemessenen Anteilen dieser Lösung muß nun die Schwefel- und gegebenenfalls auch die Halogenbestimmung durchgeführt werden. Verwendet man als Vorlageflüssigkeit ein gemessenes Volumen absolut carbonatfreier Lauge bekannten Titers, so kann man auch noch unter Berücksichtigung der anderweitig bestimmten Schwefel- und Halogenwasserstoffsäure durch Titration des Carbonats den Kohlenstoffgehalt der Substanz feststellen.

Verbrennungen in der Apparatur nach Grote und Krekeler sind bei uns in großem Umfange durchgeführt worden, zum Teil auf Schwefel allein, zum Teil auf Schwefel und Chlor. Ließen sich somit die Verbrennungen ohne viel Zeitaufwand und Übung erledigen, so war es doch für uns störend, daß die anschließende quantitative Bestimmung des Schwefels noch verhältnismäßig zeitraubend und mühevoll war, im Gegensatz zu den Halogenbestimmungen, die potentiometrisch durchgeführt wurden und nur kurze Zeit beanspruchten. Wir waren daher seit langem bemüht, ein schnell durchzuführendes, dabei aber recht genaues und allgemein anwendbares Verfahren zur Schwefelbestimmung in der Vorlageflüssigkeit zu finden.

Allen bisher vorgeschlagenen Verfahren haften gewisse Mängel an. Die einfachste Bestimmung, nämlich die acidimetrische Titration der gebildeten Schwefelsäure, ist bei Gegenwart von Halogen nur als Differenzmethode durchführbar, indem das Halogen potentiometrisch und die Gesamtsäure acidimetrisch titriert werden. Darunter leidet natürlich die Genauigkeit. Außerdem ist dieses Verfahren an die Verwendung einer Vorlage aus Quarz mit Quarzperlenfüllung gebunden, da Duranglas leicht Kieselsäure abgibt. Bei anderen Methoden zur Sulfatbestimmung in der

Vorlage, wie etwa bei der Bariumchromatmethode, stört das vorhandene Wasserstoffperoxyd. Das Rhodizonatverfahren¹⁾ versagte auch; dem Grunde wurde weiter nicht nachgegangen. Die recht genaue gravimetrische Bestimmung der Schwefelsäure erfordert besonders bei kleinen Konzentrationen viel Zeit und Übung. Auch bei anfänglichen Versuchen, die Schwefelbestimmung in der Vorlageflüssigkeit durch konduktometrische Fällungstitration mit Bariumsalzen²⁾ unter Alkoholzusatz bei Zimmertemperatur durchzuführen, ergaben sich gewisse Schwierigkeiten. An platinieren Platinielektroden zersetzt sich das Wasserstoffperoxyd der Lösung und verursacht Polarisation, die sich durch Schwankungen des Galvanometerausschlags bemerkbar macht. Die Polarisation konnte zwar durch Verwendung eines sogenannten Umlaufgefäßes mit hoher Widerstandskapazität, wobei blanke Elektroden benutzt werden können, unterdrückt werden. Aber die Resultate so durchgeführter Titrationen ließen an Genauigkeit noch recht viel zu wünschen übrig, da die Titrationen in sehr verdünnter Lösung durchgeführt werden mußten, wobei trotz des Gehaltes der Lösungen an Alkohol die Löslichkeit des Bariumsulfats noch zu stark ins Gewicht fiel. Es soll jedoch im folgenden gezeigt werden, daß sich alle diese Schwierigkeiten mit nur recht geringem Aufwand überwinden lassen und daß so auf der Basis der konduktometrischen Sulfatfällungstitration mit Bariumsalz eine recht genaue und allgemein anwendbare Schwefelbestimmungsmethode in der Vorlageflüssigkeit resultiert.

II. Apparatives.

Die im folgenden näher beschriebenen Titrationen wurden in siedender Lösung durchgeführt. Die Beschreibung einer geeigneten Apparatur findet sich bei G. Jander und O. Pfundt³⁾. In einem Rundkolben wird Wasser durch einen elektrischen Tauchsieder zum Sieden gebracht. Der Wasserdampf umspült das Leitfähigkeitsgefäß und wird in einem Rückflußkühler wieder kondensiert. Das Kondenswasser fließt wieder in den Siedekolben zurück. Durch einen Schliffstopfen am Boden läßt sich das Leitfähigkeitsgefäß entleeren und ausspülen, ohne daß die Apparatur auseinander genommen werden muß. Zur Vermeidung eines zu hohen Aufbaues empfiehlt sich die Benutzung einer Druckbürette, bei der die Flüssigkeit durch einen Gummiball in das Gefäß gedrückt wird. Die Auslaufspitze der Bürette ist capillar ausgezogen und taucht zweckmäßigerweise in die Lösung ein. Das von uns verwendete Leitfähigkeitsgefäß hatte eine Widerstandskapazität von $0,51 \text{ cm}^{-1}$ und ein Fassungsvermögen von etwa 50 ccm. Die Bürette faßte 5 ccm.

¹⁾ R. Strebing und L. v. Zombory, diese Ztschrft. 79, 1 (1930).

— ²⁾ G. Jander und O. Pfundt, Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen. Die chemische Analyse XXVI, 2. Aufl., S. 40 ff. (1934). —

³⁾ a. a. O., S. 37.

Für die Leitfähigkeitstitrationen wurde eine Motor-Generator-Synchronelektroden-Apparatur benutzt¹⁾. Ein kleiner Wechselstrom-generator ist direkt mit einem Motor gekuppelt und liefert einen Strom von 300 Hertz und etwa 14 Volt Spannung. Durch eine Potentiometerschaltung wurden zur Messung etwa 2 Volt abgegriffen und an die Meßschaltung (nach dem Prinzip der Wheatstoneschen Brücke) angelegt. Die Messungen der Leitfähigkeit wurden visuell nach der Ausschlagsmethode durchgeführt. Dazu wird der das Galvanometer durchfließende Strom durch einen auf der Welle des Generators sitzenden und synchron mit diesem umlaufenden Gleichrichter gleichgerichtet. Als Meßinstrument wurde ein Milliampereometer der Firma Siemens & Halske mit verschiedenen Meßbereichen verwendet. Allgemein war eine Empfindlichkeit von 0,3 mAmp./100 Skalenteile völlig ausreichend. Der die Meßanordnung durchfließende Strom wurde immer nur zur Ablesung des Galvanometerausschlags eingeschaltet.

III. Vorbemerkungen und Vorversuche.

Die konduktometrische Bestimmung des Sulfat-Ions durch Fällung mit Barium-Ion in der Siedehitze ist bereits mehrfach beschrieben worden²⁾.

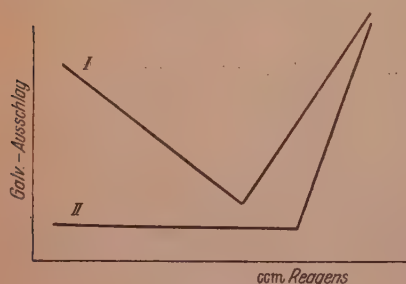


Abb. 5.

Kurvenformen (schematisch) bei Sulfattitrations [mit Bariumacetat (I) und Bariumchlorid (II)].

Als Fällungsmittel wird Bariumacetat oder Bariumchlorid verwendet. Während G. Jander und O. Pfundt dem Bariumacetat wegen der günstigen Kurvenform den Vorzug geben (Abb. 5), wurde bei der vorliegenden Arbeit Bariumchlorid verwendet. Zwar ist die Kurvenform dann etwas ungünstiger, aber bei Titrations mit Bariumacetat fiel der absteigende Kurvenast oft leicht gebogen aus. Dadurch ergibt sich eine gewisse Unsicherheit beim

Durchlegen der Geraden durch die Folge der Meßpunkte und bei der Fixierung des Äquivalenzpunktes. Diese Unsicherheit tritt bei Verwendung von Bariumchlorid nicht auf.

Die Störungen, die das in der Titrationslösung vorhandene Wasserstoffperoxyd infolge Zersetzung an den Elektroden verursacht, können leicht durch Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, etwa an einem platinisierten Platinblech, vor der Titration behoben werden.

¹⁾ O. Pfundt, Chem. Fabrik 2, 184 (1929). — G. Jander und O. Pfundt, Ztschrft. f. Elektrochem. 35, 207 (1929); vgl. diese Ztschrft. 85, 277—278 (1931). — ²⁾ G. Jander, O. Pfundt und H. Schorstein, Ztschrft. f. angew. Chem. 43, 507 (1930); vgl. diese Ztschrft. 85, 278 (1931). — G. Jander und K. F. Jahr, Ztschrft. f. angew. Chem. 44, 977 (1931); vgl. diese Ztschrft. 97, 142 (1934).

Weitaus größere Schwierigkeiten erwuchsen zunächst aus dem Fremdelektrolytgehalt der zu titrierenden Lösungen. Die auszuarbeitende Methode sollte ja allgemein anwendbar sein, mußte sich also auch bei Verbrennungen auf Schwefel und Halogen anwenden lassen. In diesem Falle wird ja die Vorlage mit etwa 100 *ccm* etwa 0,1 n-Natronlauge, die etwa 3% Wasserstoffperoxyd enthält, gefüllt. Nach der Verbrennung wird die Vorlageflüssigkeit meist auf 200 *ccm* aufgefüllt, ist also dann etwa 0,05 n an Natrium-Ion. Die Sulfatbestimmung muß nun in neutraler oder essigsaurer Lösung vorgenommen werden. Es wurde zunächst versucht, in der Siedehitze Sulfattitrationen in etwa 0,05 n-Natriumacetatlösungen durchzuführen. Dabei traten regelmäßig trotz sorgfältigster Platinierung der Elektroden so starke Polarisationserscheinungen auf, daß keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Auch die Benutzung eines Umlaufgefäßes mit der hohen Widerstandskapazität von 14,2 cm^{-1} brachte keine Abhilfe¹⁾. Es wurde darauf unternommen, die Laugenkonzentration in der Vorlage so weit zu verringern, daß sie gerade gut ausreichte, um die Verbrennungsprodukte (CO_2 , HCl und SO_3) bei normalen Einwägen und normalen Cl- und S-Gehalten zu neutralisieren. Nach Neutralisation des Überschusses an Natronlauge mit Essigsäure ließen sich dann zwar die Sulfattitrationen anstandslos durchführen, aber die erhaltenen Chlorwerte fielen bei Probeverbrennungen stets etwas zu niedrig aus.

Diese zwei sich widersprechenden Bedingungen, hohe Basenkonzentration in der Vorlage und geringer Fremdelektrolytgehalt in der Titrationslösung, wurden nun dadurch miteinander in Einklang gebracht, daß die Lauge in der Vorlageflüssigkeit durch Ammoniak ersetzt wurde, dessen Überschuß dann durch Erhitzen auf dem Wasserbad vertrieben wird; und wenn man das Vertreiben des Ammoniaküberschusses in einer (zweckmäßigerweise mattierten) Platinschale vornimmt, zersetzt sich gleichzeitig das Wasserstoffperoxyd. Ammoniumsulfat ist ja bei 100° nicht merklich flüchtig, so daß auf diese Weise keine Schwefelverluste auf-

¹⁾ Es sei in diesem Zusammenhang auf eine recht interessante Beobachtung hingewiesen. Wenn das Umlaufgefäß mit Wasserdampf umspült wird, so entwickeln sich an den platinieren Elektroden kleine Gasbläschen, die sich in den gebogenen Schenkeln zu größeren Gasblasen vereinigen, damit den Widerstand des Gefäßes vergrößern und eine Änderung des Galvanometerausschlags hervorrufen. Ist die Gasblase groß genug geworden, dann entweicht sie aus dem Gefäß und die Galvanometernadel kehrt in ihre ursprüngliche Stellung zurück. Diese Erscheinung verschwindet vollkommen, wenn statt Wasser Propanol (Siedepkt. 97°) als Siedeflüssigkeit verwendet wird. Man kann beim Umspülen eines normalen Leitfähigkeitsgefäßes mit Wasserdampf auch Gasentwicklung an den Elektroden beobachten, diese verursacht aber keine Störungen, da die Blasen klein bleiben und sehr schnell aus der Lösung verschwinden.

treten können, während Ammoniumcarbonat bei 100° entweicht. Es wird also in der Titrationslösung ein minimaler Fremdelektrolytgehalt erzielt. Schließlich stört das Ammoniak auch nicht bei der Durchführung der potentiometrischen Halogentitration. Ammoniumsulfatlösungen, die noch Wasserstoffperoxyd und überschüssiges Ammoniak enthielten, wurden so behandelt und titriert, und es ergaben sich durchaus zufriedenstellende Sulfatwerte. Nun genügt zwar zur Verbrennung auf Schwefel allein eine neutrale 3%ige Wasserstoffperoxydlösung, wir haben aber auch in diesem Fall bereits die Vorlageflüssigkeit ammoniakalisch gemacht, da sonst vor dem Zerstören des Wasserstoffperoxyds Ammoniak zugegeben werden muß.* Dies ist aus folgenden Gründen nötig: 1. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds beim Erhitzen in der Platinschale geht bei Gegenwart von Ammoniak leichter vonstatten. 2. Die Säure muß neutralisiert werden, weil die Titration in neutralem Medium durchgeführt werden muß. 3. Wie wir feststellen mußten, ist reine Schwefelsäure bei der geringen nach der Verbrennung vorhandenen Konzentration bei 100° merklich flüchtig. Macht man nun bei Verbrennungen auch auf Schwefel allein die Vorlageflüssigkeit ammoniakalisch, so braucht für alle vorkommenden Fälle nur eine Arbeitsvorschrift beachtet zu werden.

Es ist nun noch zu überlegen, inwieweit sich die Löslichkeit des Bariumsulfats durch ein größeres Übergangsgebiet in den Titrationskurven störend bemerkbar machen kann. Die Vorlageflüssigkeit, die nach der Verbrennung den gesamten Schwefel als Ammoniumsulfat enthält, hat ja nach dem Entleeren und Ausspülen der Vorlage allgemein ein Volumen von 200 *ccm*. Nun sind in 200 *ccm* Wasser bei 100° C 0,8 *mg* Bariumsulfat löslich. Enthält die zu verbrennende Substanz 20% Schwefel und nimmt man eine Einwage von 50 *mg* an, so resultieren daraus 10 *mg* Schwefel bzw. 72 *mg* Bariumsulfat. Die Löslichkeit des Niederschlags beträgt also nur etwa 1% der Gesamtmenge und fällt nicht ins Gewicht. Man muß dies bei Bemessung der Einwage berücksichtigen und darauf achten, daß die Schwefelkonzentration auch bei der Titration erhalten bleibt und nicht beim Einbringen der Lösung in das Leitfähigkeitsgefäß zu stark vermindert wird. Probetitrationen von Natriumsulfatlösungen entsprechender Konzentration ergaben auch durchaus befriedigende Ergebnisse.

IV. Beleganalysen und Arbeitsvorschrift.

Die Genauigkeit und Brauchbarkeit unseres Verfahrens soll nun durch eine Reihe von Beleganalysen dargetan werden. Zunächst wurden Verbrennungen von Sulfonal bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen in der Vorlage durchgeführt. Im übrigen enthielt die Vorlageflüssigkeit 3% Wasserstoffperoxyd. Die zur Titration benutzte BaCl_2 -Lösung war konduktometrisch gegen eine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung bekannten Gehaltes eingestellt. Die Resultate dieser Testbestimmungen gibt Tabelle I wieder.

Tabelle I.

Testverbrennungen von Sulfonal (28,07% S);

Vorlage: 3%iges Wasserstoffperoxyd. Ammoniakkonzentration wechselnd.

Versuch Nr.	NH ₃ - Konzentration in der Vorlage	Einwage mg	Verbraucht 0,1 m- BaCl ₂ -Lösung ccm	Schwefel %
24	5,0 m	71,3	6,17	27,8
25	2,5 m	78,9	6,88	28,0
26	1,0 m	72,8	6,37	28,1
27	0,5 m	66,9	5,87	28,1
53	0,0 m	77,1	6,75	28,1

Die Tabelle lehrt, daß die Ammoniakkonzentration in der Vorlage von 0 bis etwa 3 Mol/l schwanken darf. Ein höherer Gehalt an Ammoniak gibt zu kleine Schwefelwerte. Für die folgenden Beleganalysen wurde daher die Vorlage stets 1 molar an Ammoniak gemacht. Beleganalysen wurden nun zunächst an einigen sogenannten Trithionen¹⁾, die Herr Prof. Lüttringhaus freundlicherweise zur Verfügung stellte und deren Zusammensetzung dem Analysierenden unbekannt war, durchgeführt. Die erhaltenen Schwefelwerte stimmen, wie Tabelle II (S. 18) zeigt, gut mit der Berechnung überein. Ein Halogengehalt stört, wie die Tabelle weiter zeigt, bei der Schwefelbestimmung nicht, ebensowenig Quecksilber. Bei allen diesen Verbrennungen war die Vorlageflüssigkeit etwa 1 molar an Ammoniak und enthielt 3% Wasserstoffperoxyd. Bestimmungen des abröstbaren Schwefels in Kiesen konnten mangels eines geeigneten elektrischen Ofens leider nicht durchgeführt werden. Es besteht aber kein Zweifel, daß die Methode auch hierfür geeignet ist.

Es muß schließlich noch gezeigt werden, daß die Zusammensetzung der Vorlageflüssigkeit auch geeignet ist, in der zu analysierenden Substanz etwa vorhandenes Halogen quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von organischen Substanzen, die sowohl Chlor als auch Chlor und Schwefel enthalten, verbrannt. Auch in allen diesen Fällen war die 3%ige Wasserstoffperoxydlösung in der Vorlage etwa 1 molar an Ammoniak. Die Ergebnisse zeigt Tabelle III (S. 18). Die Chlorbestimmung wurde, wie schon erwähnt, potentiometrisch mit 0,1 m-Silbernitratlösung durchgeführt.

Die im vorhergehenden entwickelte Methode, deren Brauchbarkeit durch die mitgeteilten Beleganalysen dargetan ist, soll nun kurz in einer Arbeitsvorschrift zusammengefaßt werden.

¹⁾ Näheres über diese Stoffe siehe bei B. Böttcher und A. Lüttringhaus, *Ann. der Chem.* (im Druck).

Tabelle II.

Beleganalysen zur Schwefelbestimmung.

Die Vorlageflüssigkeit ist etwa 1 molar an NH_3 und enthält etwa 3% H_2O_2 .

Versuch Nr.	Substanz	Ein- wage	Verbraucht 0,1 m- BaCl_2 -Lösg. ccm	Schwefel		Formel
				be- stimmt %	be- rechnet %	
30	Isopren-Trithion	32,4	5,99	59,3	59,32	$\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_3$
32	Anethol-Trithion	60,0	7,52	40,1	40,04	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OS}_3$
49	Methylstyrol- Trithion. . . .	62,9	9,03	45,9	45,77	$\text{C}_9\text{H}_8\text{S}_3$
20a	Methylstilben- Trithion. . . .	45,9	4,80	33,5	33,58	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{S}_3$
19a	Isopren-Trithion- Oxim.	42,4	5,25	39,75	39,76	$\text{C}_5\text{H}_7\text{ONS}_2$
31	p-Trioxyphe- nylsulfoniumchlorid	118,4	3,44	9,31	9,24	
28	3-Brom-5-sulfo-2- aminobenzoesäure	118,2	3,985	10,81	10,81	
29a	Dithiosulfinden + HgCl_2 . . .	95,9	6,22	20,8	21,10	$\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_3 \cdot \text{HgCl}_2$

Tabelle III.

Beleganalysen zur Chlorbestimmung.

Die Vorlageflüssigkeit ist etwa 1 molar an Ammoniak und enthält etwa 3% Wasserstoffperoxyd.

Versuch Nr.	Substanz	Einwage mg	Verbraucht 0,1 m- AgNO_3 - Lösung ccm	Chlor	
				be- stimmt %	be- rechnet %
31	p-Trioxyphe- nylsulfoniumchlorid .	118,4	3,35	10,05	10,2
41	„	110,2	3,21	10,3	10,2
37	p-Chlorbenzoesäure	76,4	4,89	22,75	22,66
38	„	70,5	4,51	22,7	22,66
42	Chloralhydrat . . .	79,6	14,45	64,5	64,3
45	p-Chloracetophenon	45,6	2,95	23,0	22,95

Arbeitsvorschrift zur Verbrennung organischer Substanzen
auf Schwefel und Chlor.

Die Einwage beträgt je nach dem Schwefelgehalt etwa 50—100 mg. Die Vorlage der Makroapparatur nach Grote und Krekeler wird mit etwa 100 ccm etwa 1 m-Ammoniak, das etwa 3% Wasserstoffperoxyd

enthält, beschickt. Nach beendeter Verbrennung wird die Vorlage geleert und ausgespült und die Flüssigkeit auf 200 *ccm* aufgefüllt. Von diesem Volumen wird ein gemessener Anteil¹⁾ in eine Platinschale pipettiert und auf dem Wasserbad, zunächst mit einem Uhrglas bedeckt, bis die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds beendet ist, erhitzt und dann offen zur Trockne eingedampft. Sodann wird der Schaleninhalt quantitativ in das Leitfähigkeitsgefäß gespült und in der Siedehitze konduktometrisch mit einer gegen eine Ammoniumsulfatlösung bekannten Gehaltes konduktometrisch eingestellten 0,1 m-Bariumchloridlösung titriert. Nach je 1 Min. wird der Galvanometeraussschlag abgelesen und eine neue Reagensmenge hinzugegeben. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes, d. h. wenn die Leitfähigkeit zuzunehmen beginnt, wird nur je $\frac{1}{2}$ Min. bis zur Ablesung und Reagenszugabe gewartet. Der Äquivalenzpunkt wird schließlich in der bekannten Weise graphisch ermittelt.

Zu einer etwa erforderlichen Chlorbestimmung werden je nach Chlorgehalt 20—50 *ccm* der Vorlageflüssigkeit in ein 150 *ccm* fassendes Becherglas pipettiert und mit Alkohol und Wasser auf etwa 100 *ccm* so aufgefüllt, daß die Lösung etwa 50% Alkohol enthält. Dann werden 5 *ccm* halbkonz. Schwefelsäure hinzugefügt und mit einer 0,1 m-Silbernitratlösung bekannten Gehaltes potentiometrisch titriert.

V. Zeitbedarf der gesamten Analyse.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Verbrennungsverfahren nach Grote und Krekeler den großen Vorteil bietet, daß auch ungeübte Kräfte die Verbrennung schnell und sicher durchführen können. Auch das mitgeteilte Verfahren der konduktometrischen Schwefelbestimmung im Anschluß an die Verbrennung erfordert keine besonders geübte Kraft, bringt aber außer der recht großen Genauigkeit den Vorteil einer kurzen Dauer der gesamten Analyse neben allgemeiner Anwendbarkeit. Der Zeitbedarf der gesamten Analyse setzt sich etwa folgendermaßen zusammen: Die Verbrennung selbst dauert mit Ausspülen der Vorlage etwa 30 Min. Das Abdampfen von 50 *ccm* Lösung in der Platinschale ist in etwa 60 Min. erledigt. Wenn dann der Rückstand aus der Platinschale mit heißem Wasser in das Leitfähigkeitsgefäß gespült wird und die Siedevorrichtung rechtzeitig in Gang gebracht worden ist, so kann spätestens nach weiteren 5 Min. mit der Titration begonnen werden, die selbst nur etwa 10 Min. benötigt. Insgesamt dauert die Schwefelbestimmung also etwas über $1\frac{1}{2}$ Stdn., erfordert jedoch nur etwa 45 Min. an Arbeitszeit, da das Abdampfen keiner Beaufsichtigung bedarf. Während des Eindampfens können die etwa erforderliche Chlorbestimmung, die Einwäge

¹⁾ Diese Menge ist so zu bemessen, daß bei einem Fassungsvermögen des Leitfähigkeitsgefäßes von 50 *ccm* mindestens ein Verbrauch von 1 *ccm* 0,1 m- BaCl_2 -Lösung resultiert.

für eine neue Analyse sowie Auswertungen vorhergehender Analysen vorgenommen werden. Bei Serienanalysen braucht also kein Leerlauf zu entstehen.

VI. Zusammenfassung und Schluß.

Die Verbrennung organischer Substanzen in der Grote-Krekeler-Apparatur gestattet es, in einem Verbrennungsgang Schwefel und Chlor quantitativ zu erfassen. Da jedoch die Schwefelbestimmung im Anschluß an die Verbrennung bei Analysen von halogenhaltigen Substanzen bei größerer Genauigkeit bisher nur gravimetrisch geschehen konnte und daher recht zeitraubend war, wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um hierfür die konduktometrische Fällungstitration mit Bariumchlorid nutzbar zu machen. Dies gelang durch Ersatz der Natronlauge in der Vorlageflüssigkeit durch Ammoniak und anschließendes Vertreiben des Ammoniaküberschusses unter gleichzeitiger Zerstörung des Wasserstoffperoxyds. Durch zahlreiche Beleganalysen konnte dargetan werden, daß die Genauigkeit des Verfahrens nichts zu wünschen übrig läßt. Als besonderer Vorteil muß dabei gelten, daß alle auszuführenden Manipulationen keine besondere experimentelle Geschicklichkeit erfordern, daher auch von ungeübten Kräften nach kurzer Einarbeitung leicht auszuführen sind, und daß der Zeitbedarf der gesamten Analyse recht gering ist, was besonders für Serienanalysen ins Gewicht fällt.

Dem Direktor des Chemischen Instituts der Universität Greifswald, Herrn Prof. Dr. G. Jander, danke ich für sein wohlwollendes Interesse an der Arbeit und für zahlreiche Diskussionen. Für unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der zahlreichen Verbrennungen und Titrationsen bin ich Fräulein M. Blücher Dank schuldig.

Greifswald, Januar 1944.

Zur Bestimmung des Calciums als Molybdat.

Von

A. Ievinš und V. Grinšteins, Riga.

[Eingegangen am 20. April 1943.]

In der gravimetrischen Analyse wurde das Calciummolybdat zuerst von E. F. Smith und R. H. Bradbury¹⁾ zur Molybdänbestimmung verwendet, indem es aus Molybdatlösungen mit Calciumchlorid gefällt wurde. Zur Verminderung der Löslichkeit des Niederschlages mußte bei der Fällung Alkohol hinzugefügt werden.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 2930 (1891); vgl. diese Ztschrft. **73**, 452 (1928).

Nach Verlauf einer längeren Zeit beschäftigt sich mit derselben Frage E. Wendehorst¹⁾, da ihm die verhältnismäßig große Löslichkeit von CaMoO_4 im Wasser auffällt. Seine Folgerungen sichert aber Wendehorst durch eine zu geringe Zahl von Beobachtungen.

Einige Jahre später empfiehlt R. C. Wiley²⁾, bezugnehmend auf die Arbeiten von Smith und Bradbury, CaMoO_4 zur gravimetrischen Ca-Bestimmung und zur Trennung vom Magnesium, und zwar durch Fällung des Calciums in schwach ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung. Er findet dabei, daß die Löslichkeit von CaMoO_4 in Wasser gering ist und man infolgedessen ohne Alkoholzusatz zu guten Resultaten gelangen kann.

H. Brintzinger und E. Jahn³⁾ gebrauchen dieselbe Wileysche Methode zur Analyse von Ca^{++} , Mg^{++} - und $\text{PO}_4^{'''}$ -haltigen Lösungen, wobei zur Fällung von Ca Alkohol verwendet wird.

A. B. Gurewitsch und N. W. Lochonowa⁴⁾ empfehlen die Molybdatmethode zur schnellen Ca-Bestimmung und zu dessen Trennung vom Magnesium in Mineralanalysen. Der Arbeitsgang unterscheidet sich wenig von dem von Wiley, nur wird der CaMoO_4 -Niederschlag nicht erhitzt, sondern bei 360° getrocknet.

W. S. Ssyrokowski und J. W. Klimenko⁵⁾ lösen das in ammoniakalischer Lösung gefällte Calciummolybdat in Salzsäure und berechnen dann die Calciummenge nach dem vanadometrisch bestimmten Molybdängehalt. Um zu genügend genauen Resultaten zu gelangen, fühlten sie sich gezwungen, empirisch gegen Calcium eingestellte Lösungen zu gebrauchen.

Die angeführten Arbeiten über die Fällung des Calciums als Molybdat enthalten einige Widersprüche; außerdem fehlen Angaben über die Auswirkung mehrerer wichtiger Faktoren auf das Resultat der Fällungen und es sind auch nicht die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode bekannt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, die Widersprüche aufzuklären, die optimalen Bedingungen der Calciumfällung aufzufinden und die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode festzustellen.

Der experimentelle Teil.

Alle weiter unten beschriebenen Versuche sind mit derselben Calciumchloridlösung ausgeführt worden, die durch Auflösen von Calciumcarbonat (Schering-Kahlbaum, zur Analyse) in einem sehr geringen Salzsäureüberschuß gewonnen wurde. Die Bestimmung des Calciumgehalts der

¹⁾ Diese Ztschrift. **73**, 452 (1928). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 127 (1931); vgl. diese Ztschrift. **95**, 194 (1933). — ³⁾ Diese Ztschrift. **97**, 312 (1934). — ⁴⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 110 (1934); siehe auch R. Fresenius und G. Jander, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. IIa, S. 270 (1940). — ⁵⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **9**, 1077 (1940).

Lösung erfolgte nach der Oxalatmethode durch Wägen als Carbonat¹⁾. 25 ccm der Lösung entsprachen 0,1411 g CaO. Zur Ausschließung von Meßfehlern wurde in allen Fällen zum Abmessen der Calciumchloridlösung für die Fällungen immer dieselbe Pipette gebraucht.

25 ccm der Lösung wurden meistens in einem 250 ccm Becherglas in Gegenwart von Methylrot mit verdünntem Ammoniak (1:5) neutralisiert (3 Tropfen), bis auf 50 ccm verdünnt und bis zum Sieden erhitzt; dann wurden aus einer Bürette noch 0,5 ccm Ammoniak (1:5) hinzugefügt. Darauf erfolgte die Fällung durch tropfenweises Hinzufügen von etwa 30 ccm einer Molybdatlösung, die 1,9 g Ammoniumparamolybdat $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Kahlbaum zur Analyse) und eine bestimmte Menge NH_3 enthielten. Zur Vervollständigung der Abscheidung wurde gewöhnlich das Vierfache der theoretisch notwendigen Molybdatmenge gewählt. Ein solcher Überschuß stört, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Fällung nicht, wenn später der Niederschlag gut ausgeglüht wird²⁾.

Die Wände des Becherglases müssen frei von Kratzern sein und das Umrühren beim Fällen darf nicht mit einem Glasstab erfolgen, da sonst der Niederschlag so fest am Glas und am Stab haftet, daß eine quantitative Übertragung des Niederschlages in den Filtertiegel mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

Nach Hinzufügen des Fällungsmittels wurde noch etwa 10 Min. — bis zur Klärung der Lösung — gekocht und dann gewöhnlich bis zum anderen Tage stehen gelassen. Wiley³⁾ stellt fest, daß das Filtrieren schon nach 45 Min. erfolgen kann; auch unsere Versuche zeigten, daß nach 1 Stde. die Fällung schon so gut wie vollständig ist. Der Molybdatniederschlag wurde dann im Filtertiegel etwa 10mal mit etwa 10 ccm heißem, destilliertem Wasser ausgewaschen. Der am Glas haftende Niederschlag konnte mit einigen NH_4Cl -Krystallen und einem Gummi-stabe abgerieben werden. Die Niederschläge wurden bei 140°C getrocknet und bei etwa 1000 — 1100° bis zur Gewichtskonstanz geglüht; letzteres ist durchaus möglich, da eine Dissoziation sogar bei 1200° noch nicht festzustellen ist⁴⁾. Die Gewichtskonstanz der in neutralen oder alkalischen Lösungen gefällten Niederschläge konnte schon in $\frac{1}{2}$ Stde. erreicht werden, während die in sauren Lösungen erhaltenen erst nach längerer Zeit, wegen des Gehalts an Molybdänsäure, gewogen werden konnten. Der Niederschlag besitzt im letzteren Fall die Tendenz zusammenzubacken, weshalb er nach jedem Glühen mit einem Glasstab oder einem

¹⁾ H. H. Willard und A. W. Boldyreff, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 1888 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 384 (1931); siehe auch A. Ievinš und F. Ošis, diese Ztschrft. **120**, 401 (1940). — ²⁾ Das Ausglühen hilft bei sehr hoher Molybdatkonzentration nicht mehr, und die Resultate fallen zu hoch aus. — ³⁾ a. a. O. — ⁴⁾ J. Feiser, Metall u. Erz **28**, 297, 299 (1931).

Porzellanspatel im Tiegel zu zerreiben ist. Das Verdampfen der Molybdänsäure wird dadurch gefördert. Nach mehrfachem Gebrauch der Filtertiegel sind auf ihnen Korrosionsmerkmale, verursacht durch das bei hohen Temperaturen flüchtige Molybdäntrioxyd, zu sehen.

Der Einfluß der Ammoniak- und Ammoniumchloridkonzentration auf die Fällbarkeit des Calciummolybdates.

Nach Wiley¹⁾ muß die Reaktion der Lösung bei der CaMoO_4 -Fällung fast neutral sein (schwach essigsauer oder ammoniakalisch), da sich CaMoO_4 in starken Säuren oder Basen löst. Im Widerspruch dazu steht die Behauptung von Gurewitsch und Lochonowa¹⁾, die Fällung könne auch in stark ammoniakalischer Lösung erfolgen, da sich CaMoO_4 in Basen nicht löse. Unsere frühere Arbeit über CaWO_4 ²⁾ zeigte jedoch, daß die Resultate stark von der Konzentration der OH -Ionen abhängt, was auch hier zu erwarten ist. Diese Erwartungen erwiesen sich später im Laufe der Arbeit als zutreffend.

Zu den Versuchen wurde die schon erwähnte CaCl_2 -Lösung gebraucht, die Fällungen wurden, wie schon beschrieben, durchgeführt. Um den Einfluß des Ammoniaks deutlich hervortreten zu lassen, wurde die NH_4Cl -Konzentration in der Lösung niedrig gehalten (0,07 Gramm-Mol/Liter), und sie erschien hauptsächlich als Folge der Umsetzung mit CaCl_2 . Die erhaltenen Zahlen (Mittelwerte von mehreren Bestimmungen) sind in Tabelle I zusammengestellt. Die in dieser Tabelle (und auch in den folgenden)

Tabelle I.

Die Abhängigkeit der Menge des gefällten Calciummolybdates von der NH_3 -Konzentration in der Lösung.

Nr.	CaO angewendet <i>g</i>	CaMoO_4 (getrocknet bei 140°) gefunden <i>g</i>	CaMoO_4 (geglüht bei 1000°) gefunden <i>g</i>	Glühverlust des CaMoO_4 - Niederschlags (140°—1000°) <i>g</i>	NH_3 -Kon- zentration in der Lösung (Gramm- Mol/Liter)
1	0,1411 g CaO	0,4100	0,3900	0,0200	0,000
2	(entspricht	0,5055	0,4848	0,0207	0,015
3	theoretisch	0,5191	0,4958	0,0233	0,045
4	0,5033 g CaMoO_4)	0,5198	0,4990	0,0208	0,075
5		0,5200	0,5008	0,0192	0,105
6		0,5119	0,4949	0,0179	0,135
7		0,5090	0,4901	0,0189	0,189
8		0,5057	0,4859	0,0198	0,450
9		0,4985	0,4814	0,0171	1,350

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ A. Ievinš und V. Grinšteins, diese Ztschrft. 124, 288 (1942).

angegebene Ammoniakkonzentration entspricht der hinzugefügten Ammoniakmenge, während die tatsächliche Ammoniakkonzentration in der zu fällenden Lösung geringer ist, da sich ein Teil des Ammoniaks während der Arbeit verflüchtigt, ein anderer Teil aber vom Paramolybdat gebunden wird (Übergang ins normale Molybdat). Es ist zu erwarten, daß bei gleichen Arbeitsbedingungen die tatsächliche NH_3 -Konzentration in der zu fällenden Lösung der hinzugefügten NH_3 -Menge annähernd symmetrisch verlaufen wird.

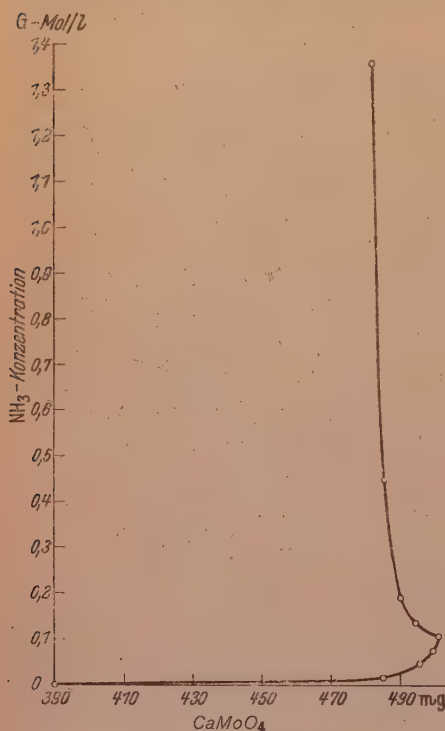


Abb. 6.

Die Abhängigkeit der Menge des ausgefällten Calciummolybdates von der NH_3 -Konzentration.

Die erhaltenen Resultate sind in der Abb. 6 graphisch dargestellt. Wie ersichtlich, läßt sich das Calcium mit Ammoniumparamolybdat allein (ohne Ammoniak) sehr unvollkommen fällen (Versuch 1). In Gegenwart immer größerer NH_3 -Mengen geht das Paramolybdat in normales über und die Menge des gefällten Calciummolybdates erreicht ihr Maximum in einer etwa 0,1 m- NH_3 -Lösung. Die Reaktion der Lösung nach der Fällung ist in diesem Falle (in der Hitze) neutral gegen Methylrot und schwach sauer bis neutral gegen Lackmus. Das Maximum der Kurve wird auch durch den Paramolybdatüberschuß bestimmt, da ein Teil des Ammoniaks zu dessen Neutralisation verbraucht wird. Bei noch weiterem Steigern der NH_3 -Konzentration verringern sich die Resultate von neuem und nähern sich asymptotisch einem Grenzwert, der sich um etwa 4% vom Maximum unterscheidet. Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß zum Erzielen eines konstanten Resultates auch eine ziemlich beständige OH' -Konzentration in der zu fällenden Lösung einzuhalten ist. Der Ausdruck von Wiley „schwach ammoniakalisch“ ist deshalb als unzureichend anzusehen, was auch an den Resultaten von Wiley¹⁾ zu merken ist, da die maximalen Schwankungen etwa 2% (bei größeren Einwägen) und 4% (bei kleineren) erreichen. Zu noch schlechteren Ergebnissen gelangten Gurewitsch und Lochonowa¹⁾

¹⁾ a. a. O.

beim Versuch, die Bestimmungen von Wiley zu reproduzieren: Die maximalen Abweichungen erreichten 6%. Die erwähnten Autoren arbeiteten in noch stärker ammoniakalischen Lösungen im Glauben, daß die höhere NH_3 -Konzentration das Fällern nicht hemme, sondern sogar fördere. Obgleich eine höhere Ammoniakkonzentration das Niederschlagen tatsächlich beschleunigt, so fallen die Resultate doch noch zu niedrig aus, weshalb die oben genannten Forscher auch gezwungen waren, einen empirischen Faktor zur Berechnung des Calciumoxyds aus dem gewogenen Calciummolybdat zu gebrauchen.

In den weiteren Versuchen wurde der Einfluß des Ammoniumchlorids untersucht. Das Niederschlagen erfolgte in ganz derselben Weise, nur daß der NH_4Cl -Gehalt in der zu fällenden Lösung geändert wurde. Der Niederschlag im Filtertiegel wurde so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine Cl' -Reaktion festgestellt werden konnte, wozu nicht weniger als 100 ccm Wasser notwendig waren. Die Resultate findet man in Tabelle II (S. 26).

Ist der Ammoniakgehalt in der zu fällenden Lösung größer, als dem Maximum der Kurve (Abb. 6) entspricht, so steigt mit der NH_4Cl -Konzentration auch die Menge des ausgefällten Calciummolybdats (Versuche 1—9); sie vermindert sich aber bei geringerem NH_3 -Gehalt, wohl wegen der eintretenden sauren Reaktion (Versuche 10—11). Der Einfluß der Ammoniumchloridkonzentration ist am besten im Gebiet der kleinen Konzentrationen sichtbar (Versuche 1—3); bei höheren ist er fast nicht zu merken (Versuche 3—7) und erst bei sehr hohen (Versuche 8—9) beginnt wieder das Gewicht des Niederschlages infolge der Mitfällung des Paramolybdats zu wachsen. Die Feststellung von Wiley¹⁾, das Ammoniumchlorid beeinflusse die Resultate nicht, besteht nur in gewissen Grenzen zu Recht.

Dieses alles bestätigt nochmals, daß die Vollständigkeit der Ausfällung von der OH' -Konzentration abhängig ist. Wird letztere ungefähr konstant eingehalten, so können auch Resultate erzielt werden, die sich höchstens um 0,5% voneinander unterscheiden, wie sich das durch die Versuche 12—15 und 20—29 beweisen läßt. Bei höheren NH_4Cl -Konzentrationen fällt, infolge der Pufferwirkung, die hinzugefügte Ammoniakmenge weniger ins Gewicht, so daß dadurch das ausgefällte CaMoO_4 -Gewicht nicht merklich beeinflusst wird (Versuche 16—19). Es empfiehlt sich deshalb, die CaMoO_4 -Fällung in Gegenwart von NH_4Cl durchzuführen.

- Die Ausfällung erfolgt dagegen auch in Gegenwart von NH_4Cl (Versuche 30—33) sehr unvollständig im gegen Methylrot sauren Milieu.

¹⁾ a. a. O.

Tabelle II.
Ausfällbarkeit des Calciummolybdat in Gegenwart von NH_4Cl .

Nr.	CaO ange- wendet <i>g</i>	CaMoO ₄ (ge- trocknet bei 1400) gefunden <i>g</i>	CaMoO ₄ (geglüht bei 1000°) gefunden <i>g</i>	Glühver- lust der CaMoO ₄ - Nieder- schläge (1400 bis 1000°) <i>g</i>	NH ₃ - und NH ₄ Cl- Konzentration in der Lösung (Gramm-Mol/Liter)	Be- merkungen
1	0,1411	0,5090	0,4901	0,0189	0,189 NH ₃ ; 0,07 NH ₄ Cl	1—11. Gefällt mit 1,9 <i>g</i> Pa- ramolybdat.
2	(ent-	0,5180	0,4962	0,0218	" " 0,187 "	
3	spricht	0 5169	0 4989	0 0180	" " 0,421 "	
4	theore-	0,5225	0,4991	0,0234	" " 0,772 "	
5	tisch	0,5217	0,4971	0,0246	" " " "	
6	0,5033 <i>g</i>	0,5274	0,4985	0,0289	" " 1,474 "	12—15. Gefällt mit 0,95 <i>g</i> Pa- ramolybdat.
7	CaMoO ₄)	0,5291	0,5009	0,0282	" " " "	
8		0,5423	0,5044	0,0379	" " 2,878 "	
9		0,5390	0,5021	0,0369	" " " "	
10		0,5186	0,4952	0,0234	0,045 " 0,07 "	
11		0,4900	0,4704	0,0196	" " 0,772 "	16—19. Gefällt mit 1,9 <i>g</i> Pa- ramolybdat.
12		0,5036	0,4874	0,0162	0,105 " 0,07 "	
13		0,5058	0,4865	0,0193	" " " "	
14		0,5167	0,4980	0,0187	" " 0,772 "	
15		0,5190	0,4966	0,0224	" " " "	
16		0,5225	0,4991	0,0234	0,189 " " "	20—21. Gefällt mit 1,5 <i>g</i> Pa- ramolybdat.
17		0,5213	0,5005	0,0208	0,165 " " "	
18		0,5251	0,5004	0,0247	0,135 " " "	
19		0,5353	0,5021	0,0332	0,105 " " "	
20		0,5187	0,4999	0,0188	0,120 " " "	
21		0,5145	0,4999	0,0146	" " " "	22—25. Gefällt mit 0,95 <i>g</i> Pa- ramolybdat.
22		0,5159	0,4990	0,0169	0,075 " " "	
23		0,5163	0,4990	0,0173	" " " "	
24		0 5179	0,4980	0 0199	" " " "	
25		0,5186	0,4998	0,0188	" " " "	
26		0,5190	0,5007	0,0183	0,105 " 0,07 "	26—33. Gefällt mit 1,9 <i>g</i> Pa- ramolybdat.
27		0,5210	0,5010	0,0200	" " " "	
28		0,5186	0,4952	0,0234	0,045 " " "	
29		0,5197	0,4964	0,0233	" " " "	
30		0,4984	0,4709	0,0275	0,015 " " "	
31		0,5224	0,4942	0,0282	" " " "	
32		0,5127	0,4914	0,0213	" " " "	
33		0,5098	0,4826	0,0272	" " " "	

Die CaMoO₄-Fällung in Gegenwart von Essigsäure.

Die Fällung erfolgte ganz ebenso wie bisher, nur enthielt die Lösung Essigsäure und in manchen Fällen auch eine bestimmte Menge Ammoniumacetat. Zur Fällung wurden immer 30 *ccm* einer Lösung gebraucht,

die 1,9 g Ammoniumparamolybdat enthielt; die NH_4Cl -Konzentration betrug 0,07 Gramm-Mol/Liter.

Die Tabelle III zeigt, daß in stärker essigsäuren Lösungen die Ausfällung unvollständig ist. In Gegenwart von Ammoniumacetat wird dagegen dasselbe Fällungsmaximum erreicht, das auch im Falle der Anwesenheit von NH_3 und NH_4Cl beobachtet werden konnte. Bezeichnend ist, daß die Reaktion der Lösung auch hier, im maximalen Punkte, gegen Lackmus schwachsauer und gegen Methylrot ungefähr neutral ist.

Tabelle III.
Ausfällung des Calciummolybdats in essigsaurer Lösung.

Nr.	CaO ange- wendet <i>g</i>	CaMoO_4 (ge- trocknet bei 140°) gefunden <i>g</i>	CaMoO_4 (geglüht bei 1000°) gefunden <i>g</i>	Glühver- lust des CaMoO_4 - Nieder- schlages (140° bis 1000°) gefunden <i>g</i>	Die Konzentration von CH_3COOH und $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in der Lösung Gramm-Mol/Liter
1	0,1411 CaO	0,4307	0,4089	0,0218	0,052 CH_3COOH ; 0,0 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
2	(entspricht	0,4360	0,4157	0,0203	0,010 " " "
3	theoretisch	0,5255	0,4963	0,0292	0,624 " 0,81 "
4	0,5033 <i>g</i>	0,5321	0,5021	0,0300	0,208 " " "
5	CaMoO_4)	0,5318	0,5024	0,0294	0,042 " 0,324 "
6		0,5293	0,5060	0,0233	0,042 " " "

Das Ausfällen in essigsaurer Lösung kann trotzdem nicht empfohlen werden, da der hierbei erhaltene Niederschlag größere Mengen mitgefällter Molybdänsäure erhält. Beim Glühen sintert deshalb der Niederschlag stark und Gewichtskonstanz kann nur nach wiederholtem Ausglühen und Zerreiben des Kuchens erreicht werden. Es kommen aber auch Fälle vor, wo letzteres nicht hilft und man zu hohe Resultate erhält.

Der Einfluß der Temperatur auf die Vollständigkeit der Ausfällung des Calciummolybdats.

Beim Zusammenfügen der kalten CaCl_2 - und Ammoniummolybdatlösungen erscheint der gewünschte Niederschlag nicht sofort, er erscheint aber beim Aufkochen der Lösung oder nach Hinzufügen von Alkohol. Auch in der Hitze erfolgt manchmal die Ausfällung erst nach einem Weilchen. Nach Wiley¹⁾ soll in diesem Fall der Niederschlag löslicher sein, soll aber nach längerem Kochen schwerlöslicher werden. Wir beobachteten aber, daß der Niederschlag um so schneller erscheint, je basischer die Lösung und je höher die Temperatur und die Konzentration beider

¹⁾ a. a. O.

Lösungen ist. Uns schien es deshalb von Bedeutung zu sein, an einer größeren Zahl von Versuchen festzustellen, ob das Kochen nach der Ausfällung des Calciummolybdates tatsächlich notwendig ist und ob dieses nicht durch das viel bequemere Erwärmen ersetzt werden kann. Die Resultate der Untersuchung sind in der Tabelle IV zu finden.

Tabelle IV.

Der Einfluß der Temperatur auf die Vollständigkeit
der Ausfällung des Calciummolybdates.

Nr.	CaO angewendet <i>g</i>	CaMoO ₄ (geglüht bei 1000°) gefunden		NH ₃ - und NH ₄ Cl- Konzentration in der Lösung (Gramm-Mol/Liter)
		gewärmt 90—95° <i>g</i>	gekocht <i>g</i>	
1	0,1411 <i>g</i> CaO	0,3286	0,3900	0,00 NH ₃ ; 0,07 NH ₄ Cl
2	(entspricht	0,4222	0,4709	0,015 „ „ „
3	theoretisch	0,4152	0,4914	„ „ „ „
4	0,5033 <i>g</i>	0,4856	0,4952	0,045 „ „ „
5	CaMoO ₄)	0,4882	0,4990	0,075 „ „ „
6		0,4956	0,5007	0,105 „ „ „
7		0,4932	0,4957	0,135 „ „ „
8		0,4895	0,4901	0,189 „ „ „
9		0,4844	0,4859	0,450 „ „ „
10		0,4782	0,4814	1,350 „ „ „
11		0,4950	0,5021	0,189 „ 2,878 „
12		0,4972	0,5044	„ „ „ „
13		0,5002	0,5009	„ „ 1,474 „
14		0,4986	0,4971	„ „ 0,772 „
15		0,4966	0,4991	„ „ „ „
16		0,4983	0,4989	„ „ 0,421 „
17		0,4954	0,4962	„ „ 0,187 „

Nach der Fällung in gewohnter Art wurden die Lösungen einer Versuchsreihe 10—15 Min. gekocht, die der anderen nur 15 Min. lang bis auf 90—95° C erwärmt. Der Vergleich zeigt sofort, daß in den erwärmten Lösungen die Fällung meistens unvollständiger ist. Doch ist das Kochen nicht immer notwendig, da ja auch fast dieselben Resultate in Gegenwart größerer NH₄Cl-Mengen erzielt werden können (Versuche 13—17). Die bei sehr hohen NH₄Cl-Konzentrationen (Versuche 11—12) beim Kochen erhaltenen Resultate fallen höher aus, wohl infolge mitgerissener Molybdänsäure. Verhältnismäßig kleine Differenzen konnten auch in stark alkalischen Lösungen in Gegenwart geringer NH₄Cl-Mengen beobachtet werden (Versuche 7—10), während in sauren Lösungen die Ausfällung schon viel unvollständiger war. Aus all dem läßt sich folgern, daß es

jedenfalls besser ist, die Lösung nach dem Fällen des Calciummolybdates noch etwa 10—15 Min. zu kochen.

Der Einfluß des Fällungsmittelüberschusses.

Zum besseren Vergleich der Resultate wurde die Fällung bei etwa denselben OH' -Konzentrationen durchgeführt: Mit der Vergrößerung der Menge des Ammoniumparamolybdates wurde auch proportional die Menge des hinzugefügten Ammoniaks vergrößert. Unter solchen Umständen sind, wie aus der Tabelle V ersichtlich, die erhaltenen Zahlen praktisch unabhängig vom Überschuß des zur Fällung benutzten Ammoniumparamolybdates. Erst beim 8fachen Überschuß (Versuche 13—14) des Molybdates kann die Tendenz des Niederschlages festgestellt werden, nicht vollständig auszufallen. Dieses geschieht offenbar deswegen, weil infolge der hohen Ammoniummolybdatkonzentration die Lösung basischer wird.

Tabelle V.

Der Einfluß des Fällungsmittelüberschusses
auf die Vollständigkeit der CaMoO_4 -Ausscheidung.

Nr.	CaO ange- wendet	CaMoO_4 (ge- trocknet bei 1400° gefunden)	CaMoO_4 (geglüht bei 1000°) gefunden	Glühver- lust des CaMoO_4 - Niedersch- lages (1400° bis 1000°)	NH_3 - und NH_4Cl - Konzentration in der Lösung (Gramm-Mol/Liter)	Die zur Fällung verwendete Menge des Ammonium- para- molybdates
	g	g	g	g		g
1	0,1411 g	0,5159	0,4990	0,0169	0,075 NH_3 ; 0,772 NH_4Cl	0,95
2	CaO	0,5163	0,4990	0,0173	„ „ „ „	„
3	(entspricht	0,5179	0,4980	0,0199	„ „ „ „	„
4	theoretisch	0,5186	0,4998	0,0188	„ „ „ „	„
5	0,5033 g	0,5187	0,4999	0,0188	0,120 „ „ „ „	1,5
6	CaMoO_4	0,5145	0,4999	0,0146	„ „ „ „	„
7		0,5167	0,4980	0,0187	0,105 „ „ „ „	0,99
8		0,5194	0,4966	0,0228	„ „ „ „	„
9		0,5179	0,4984	0,0195	„ „ „ „	„
10		0,5217	0,4971	0,0246	0,189 „ „ „ „	1,9
11		0,5225	0,4991	0,0234	„ „ „ „	„
12		0,5220	0,4988	0,0232	„ „ „ „	„
13		0,5195	0,4956	0,0239	0,363 „ „ „ „	3,8
14		0,5264	0,4966	0,0298	„ „ „ „	„

Die Zusammensetzung und die Löslichkeit des ausgefällten Calciummolybdates.

Betrachtet man die in den Tabellen niedergelegten Resultate, so fällt es auf, daß mit einigen Ausnahmen (in Gegenwart von viel NH_4Cl oder $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) das Gewicht der bei 1000° geglühten Niederschläge

niedriger ist als zu erwarten war. Die gleichen Beobachtungen machten auch Gurewitsch und Lochonowa¹⁾, während bei Wiley¹⁾ niedrigere und höhere als die theoretischen Werte zu finden sind. Möglicherweise ist letzteres dadurch zu erklären, daß von Wiley die Niederschläge nicht vollständig gegläht wurden. Seine Folgerung, daß zum Glühen des Calciummolybdat 10—15 Min. vollständig genügen, ist nicht richtig, besonders wenn die Fällung in Gegenwart von viel NH_4Cl erfolgt, denn alle Versuche wurden von Wiley unter den letztgenannten Umständen (häufig auch in Gegenwart von Magnesiumsalzen) durchgeführt, wo der Niederschlag MoO_3 und Magnesiumverbindungen mitreißt (s. w. u.).

Um den Ursachen der zu niedrigen Werte nachzugehen, wurden Analysen der auf verschiedene Art erhaltenen Niederschläge und die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser vorgenommen. Die zu analysierenden Niederschläge wurden durch Fällen mit einem 4fachen Ammoniumparamolybdatüberschuß und in Gegenwart verschiedener Ammoniakmengen erhalten und bis zur Gewichtskonstanz gegläht. Dann wurden sie durch Zusammenschmelzen mit einem 5fachen Überschuß von NaKCO_3 in einem Platintiegel aufgeschlossen und mit Wasser ausgezogen. Der unlösliche Rückstand wurde weiter mit einer konzentrierten NaKCO_3 -Lösung ausgekocht. Die Filtrate wurden vereinigt, und es konnte dort nach Ansäuern und Reduktion das Molybdän durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt werden²⁾. Der abfiltrierte Calciumcarbonat-Niederschlag wurde gelöst und das Calcium bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI.
Die Zusammensetzung des ausgefällten Calciummolybdat.

Nr.	CaO		MoO_3		NH_3 -Konzentration bei der Fällung (Gramm-Mol/Liter)
	gefunden	theoretisch	gefunden	theoretisch	
	%	%	%	%	
1	26,90	28,03	73,20	71,97	0,015
2	28,12	28,03	72,12	71,97	0,105
3	28,35	28,03	72,11	71,97	1,350

Wie aus der Tabelle VI ersichtlich, hängt die Zusammensetzung des ausgefällten und ausgeglühten Calciummolybdat nur wenig von der OH' -Konzentration der Lösung ab: Mit deren Vergrößerung steigt nur der CaO-Gehalt des Niederschlages etwas. Bei 0,015 Gramm-Mol NH_3 im Liter,

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ W. D. Treadwell, *Helv. chimica Acta* 4, 551, 562 (1921); 5, 732, 806, 817 (1922); G. E. F. Lundell und H. B. Knowles, *Ind. Eng. Chem.* 16, 723 (1924); vgl. diese Ztschrft. 70, 457 (1927); Th. Döring, diese Ztschrft. 82, 193 (1930).

wo die Ausfällung unvollständig ist, unterscheidet sich die Zusammensetzung des Niederschlags auch mehr vom Sollwert. In einer nahezu neutralen Lösung (Versuch 2), die etwa dem Maximum der Kurve (Abb. 6, S. 24) entspricht, besitzt das ausgefällte Calciummolybdat auch die theoretische Zusammensetzung.

Weiter wurde die Zusammensetzung des flüchtigen Teils des Niederschlags ermittelt: Zur Feststellung von dessen Gesamtmenge wurden Glühungen bei 1100° bis zur Gewichtskonstanz vorgenommen. Wasser im flüchtigen Teil wurde nach G. J. Brush bzw. S. L. Penfield¹⁾ (Glühen bei 815° , 1 Stde. lang) bestimmt, wobei sich allerdings auch ein Teil des Molybdäntrioxyds verflüchtigt (erkennbar am Sublimat im Glühröhr). Es ergab sich, daß ein in einer neutralen Lösung gefällter und bei 140° C getrockneter Niederschlag etwa 3,09% Wasser und 0,89% flüchtiges Molybdäntrioxyd enthält (letzteres aus der Differenz berechnet). Diese Zahlen können nicht als sehr genau betrachtet werden, einerseits wegen der schweren Flüchtigkeit des gebundenen Wassers und andererseits wegen der möglichen Anwesenheit geringer NH_3 -Mengen im Niederschlag. Der größte Teil des Wassers ist höchstwahrscheinlich durch innere Adsorption an CaMoO_4 gebunden²⁾.

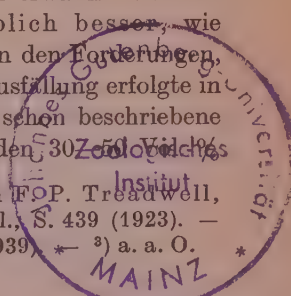
Beim Eindampfen der Filtrate auf ein kleineres Volumen (nach dem Abfiltrieren des CaMoO_4 -Niederschlags) und Hinzufügen von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ konnte die Ausscheidung von CaC_2O_4 gut beobachtet werden im Gegensatz zu den Behauptungen von Gurewitsch und Lochonowa³⁾, was somit auf eine ziemliche Löslichkeit des Calciummolybdats hindeutet. Die Löslichkeit konnte auch auf dem direkten Wege bestimmt werden: Sie beträgt bei 15° C 0,0250 g CaMoO_4 in 1 Liter Wasser. In bezug auf MoO_4^{4-} ist die Lösung etwa 0,0003 n, während nach Wiley³⁾ die Konzentration von MoO_4^{4-} in einer gesättigten CaMoO_4 -Lösung weniger als 0,00005 n betragen soll. Offenbar ist von Wiley eine zu kleine CaMoO_4 -Löslichkeit gefunden worden, was auch im Widerspruch zu den Resultaten von E. Wendehorst³⁾ steht.

Die Ausfällung von Calciummolybdat in Gegenwart von Alkohol.

Die Gegenwart von Alkohol vermindert die Löslichkeit von CaMoO_4 in Wasser, wie das auch schon von anderen Autoren erwähnt ist. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate sind erheblich besser, wie das aus Tab. VII (S. 32) zu sehen ist, und entsprechen den Forderungen, die man an exakte analytische Methoden stellt. Die Ausfällung erfolgte in gegen Methylrot schwach alkalischer Lösung auf die schon beschriebene Weise; erst nach dem Abkühlen der Lösung wurden 30 Zehntel Vol. des

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 36, 34 (1897). — Siehe auch F. O. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 439 (1923). —

²⁾ D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (1939). ³⁾ a. a. O.



Alkohol hinzugefügt. Das Auswaschen der Niederschläge erfolgte mit verdünntem Alkohol (1:3).

Wie aus den Versuchen 1—8 ersichtlich, sind die in Gegenwart von Alkohol erzielten Resultate höher als die bisherigen und unterscheiden sich wenig von den Sollwerten. Auch nach dem Eindampfen der alkoholischen Filtrate und dem Hinzufügen von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ entstanden nur in einigen Fällen sehr geringfügige Niederschläge.

Tabelle VII.

Die Ausfällung des Calciummolybdates in Gegenwart von Alkohol.

Nr.	CaO ange- wendet g	CaMoO ₄ ge- funden g	CaO gefunden		NH ₄ Cl und NH ₃ - Konzentration (Gramm-Mol/Liter)	Ammo- nium- paramo- lybdat g	Alko- hol Vol. %
			g	%			
1	0,1411	0,5006	0,1403	99,43	0,07 NH ₄ Cl; 0,105 NH ₃	1,9	30
2	„	0,5023	0,1408	99,79	„ „ „ „	„	„
3	„	0,5013	0,1405	99,59	„ „ „ „	„	38
4	„	0,5016	0,1406	99,65	„ „ „ „	„	„
5	„	0,5081	0,1424	100,92	„ „ „ „	„	45
6	„	0,5042	0,1413	100,14	„ „ „ „	„	„
7	„	0,5016	0,1406	99,65	„ „ 0,06 „	1,0	„
8	„	0,5029	0,1410	99,93	„ „ „ „	„	„
9	0,0282	0,0998	0,0280	99,29	0,75 „ 0,125 „	0,24	50
10	„	0,1006	0,0282	100,00	„ „ „ „	„	„
11	0,0113	0,0402	0,0113	100,00	„ „ „ „	„	„
12	„	0,0404	0,0113	100,00	„ „ „ „	„	„
13	0,00564	0,0200	0,00561	99,46	„ „ „ „	„	„
14	„	0,0202	0,00566	100,35	„ „ „ „	„	„
15	0,00282	0,0100	0,00280	99,29	„ „ „ „	„	„
16	„	0,0100	0,00280	99,29	„ „ „ „	„	„
17	0,00056	0,0019	0,00053	94,64	„ „ „ „	„	„
18	„	0,0018	0,00050	89,28	„ „ „ „	„	„

Die quantitative Ausfällung des Calciums als CaMoO₄ erfolgt somit in einer gegen Methylrot schwach basischen Lösung und in Gegenwart von Alkohol. Die Niederschläge haben dann die theoretische Zusammensetzung.

Die Lösung darf aber nicht so viel Alkohol enthalten, daß schon eine Ausscheidung von Ammoniummolybdat beginnt: In einer 50% Alkohol enthaltenden Lösung müssen sich weniger als 0,6% Ammoniumparamolybdat befinden, da sonst die Resultate zu hoch ausfallen (Versuche 5—6), weil es unmöglich ist, das ausgeschiedene Ammoniummolybdat auch durch langes Glühen zu verflüchtigen. Deshalb ist sorgfältig darauf zu achten, daß der Ammoniummolybdatüberschuß nicht so hoch ist, daß eine Ausscheidung des Salzes in alkoholischer Lösung beginnt.

In Anbetracht der guten Resultate, die dieses Verfahren lieferte, wurde versucht, relativ kleine Ca-Mengen zu fällen. Die nach der gegebenen Arbeitsvorschrift erzielten Zahlen (Versuche 9—18) stimmen mit den Sollwerten in den Grenzen der Wägefehler sehr gut überein. Beim Fällen geringer Ca-Mengen beginnt das Ausscheiden von CaMoO_4 auch in Gegenwart von Alkohol erst nach längerer Zeit (Versuche 17—18).
Der Einfluß der Na-, K- und Mg-Salze auf Vollständigkeit der Fällung.

In der Analysenpraxis kommen häufig Fälle vor, wo Ca in Gegenwart von Alkali- und Magnesiumsalzen bestimmt werden muß. Es war deshalb von Interesse, festzustellen, wie unter solchen Umständen die CaMoO_4 -Fällung verläuft. Die Lösung enthielt in allen diesen Fällen außer den Alkali- und Magnesiumsalzen noch 0,77 Gramm-Mol NH_4Cl im Liter; zur Fällung von 0,1411 g CaO wurde 1 g Ammoniumparamolybdat verwendet, in allen übrigen Fällen aber 0,24 g.

Tabelle VIII.

Die Bestimmung des Calciums in Gegenwart von Na-, K- und Mg-Salzen.

Nr.	CaO ange- wendet g	CaMoO_4 ge- funden g	CaO ge- funden g	CaO ge- funden %	NH_3 -Kon- zentration (Gramm- Mol/Liter)	Alko- hol Vol. %	Bemerkungen
1	0,1411	0,5244	0,1470	104,19	0,090	35	1—2. 80 ccm enthalten 1,6 g NaCl.
2	„	0,5108	0,1432	101,49	„	0,0	
3	0,00564	keine	—	—	„	„	3—4. 80 ccm enthalten 10 g NaCl.
4	„	Fällung	—	—	0,060	„	
5	0,1411	0,5018	0,1406	99,65	0,090	35	5—6. 80 ccm enthalten 0,96 g K_2SO_4 .
6	„	0,5024	0,1408	99,79	„	0,0	
7	„	0,5136	0,1440	102,05	„	35	7—8. 80 ccm enthalten 3,2 g KNO_3 .
8	„	0,5041	0,1413	100,14	„	0,0	
9	„	0,5117	0,1434	101,63	0,105	45	9—10. CaO:MgO *) ~ 1:1.
10	„	0,5100	0,1429	101,27	„	„	
11	0,0141	0,0496	0,0139	98,58	0,075	„	11. CaO:MgO ~ 1:5.
12	„	0,0500	0,0140	99,29	„	„	
13	„	0,0496	0,0139	98,58	0,066	„	12—14. CaO:MgO ~ 1:10.
14	„	0,0496	0,0139	98,58	0,090	„	
15	0,00282	0,0085	0,00238	84,39	0,066	„	15—16. CaO:MgO ~ 1:50.
16	„	0,0059	0,00165	58,51	0,090	„	
17	0,00141	keine	—	—	0,105	„	17—22. CaO:MgO ~ 1:100.
18	„	Fällung	—	—	0,090	„	
19	„	0,0010	0,00028	19,86	0,105	„	
20	„	0,0027	0,00076	53,90	0,120	„	
21	0,0141	0,0169	0,00473	33,55	0,075	„	
22	„	0,0298	0,00835	59,22	0,066	„	

*) Das Verhältnis bezieht sich auf Gramm-Mole.

Aus Tab. VIII (S. 33) ist zu sehen, daß Na⁺ vom Niederschlag auch dann stark adsorbiert werden, wenn die Na⁺-Konzentration in der Lösung gering ist; in Gegenwart größerer NaCl-Mengen bleibt die Ausfällung geringer Ca-Einwagen in Gegensatz zur Wolframatfällung, sogar aus. KNO₃ wird schon erheblich weniger adsorbiert; in einer 1%igen K₂SO₄-Lösung erhält man fast theoretische Resultate.

Weitere Versuche wurden angestellt, um die Trennungsmöglichkeiten vom Magnesium ausfindig zu machen. Aus den Versuchen 9—10 ist ersichtlich, daß eine vollständige Trennung des Calciums vom Magnesium durch eine Operation meistens unmöglich ist, da der CaMoO₄-Niederschlag auch das Magnesium mit sich reißt. Durch Vergrößerung des relativen Magnesiumgehalts in der Lösung fängt die Ca-Ausfällung an unvollständig zu werden. Bei bestimmten Ca- und Mg-Konzentrationen kann diese Unvollständigkeit durch das mitgerissene Magnesium kompensiert werden und den Eindruck einer vollständigen Trennung vortäuschen. Wiley¹⁾ gebrauchte zu seinen Versuchen keinen Alkohol, weshalb ein Teil des Calciummolybdats in Lösung blieb, dieser Ausfall aber durch das mitgefällte Magnesium kompensiert wurde. Es scheint, daß eine solche Art von Fehlerkompensation Wiley zu der falschen Folgerung führte, daß durch die Molybdatmethode das Calcium vom Magnesium in einer Operation zu trennen sei. Beim Verhältnis von CaO:MgO wie 1:100 und mehr, sogar bei einer relativ hohen Ca-Konzentration, ist die Ca-Ausfällung sehr unvollständig (Versuche 19—22); auch Alkohol hilft hier nicht.

Zusammenfassung.

Die Menge und die Zusammensetzung des aus der Lösung gefällten Calciummolybdats sind von der Hydroxyl-Ionen-Konzentration abhängig. Die vollständigste Ausfällung und eine theoretische Zusammensetzung des Niederschlages erzielt man beim Fällern in etwa neutraler Lösung und Ausglühen des Niederschlages bei etwa 1000°. Um Schwankungen der Hydroxyl-Ionen-Konzentration vorzubeugen, empfiehlt es sich, der zu fällenden Lösung Ammoniumchlorid hinzuzufügen. Aber auch unter solchen Umständen wird infolge der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Calciummolybdats der Sollwert nicht erreicht; durch Hinzufügen von Alkohol werden richtige Ergebnisse erzielt.

Der bei 140° C getrocknete CaMoO₄-Niederschlag enthält noch etwa 3% H₂O und 0,9% flüchtiges Molybdäntrioxyd, die bei höherer Temperatur nur allmählich entweichen.

Zur Trennung des Calciums vom Magnesium nach dieser Methode ist ein nochmaliges Umfällern notwendig, da ein Teil des Magnesiums

¹⁾ a. a. O.

mitgefällt wird. Bei einem Verhältnis von $\text{CaO}:\text{MgO}$ wie 1:50 und höher erfolgt die Ca-Ausfällung nur sehr unvollständig.

Die gravimetrische Bestimmung des Calciums nach der Molybdatmethode bietet keinen Vorteil gegenüber der Oxalatmethode, sondern eher mehrere Nachteile.

Riga, Chemisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. G. Hesse, Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium mit besonderer Berücksichtigung der chromatographischen Adsorptionsanalyse (Tswett-Analyse). XI, 152 Seiten mit 21 Abbildungen und 4 Tafeln. Verlag von Walter de Gruyter & Co. Berlin 1943. Preis brosch. RM. 8.—.

In der von A. Thiel begründeten Sammlung „Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften“ behandelt G. Hesse in dem vorliegenden Band die Adsorptionsmethoden. Diese gliedern sich in die Sorption der Gase, die Adsorption aus Lösungen und die Zerschäumungsanalyse. Die Methoden der Sorption der Gase umfassen gasanalytische Methoden und technische Gasadsorptionsverfahren. Der Hauptabschnitt „Die Adsorption aus Lösungen“ bringt zunächst eine theoretische Übersicht, in der die echte Adsorption als Nebervalenzbindung am Rande des Gitters fester Stoffe der Austauschadsorption als stöchiometrischer Umsetzung auf der Oberfläche fester Stoffe gegenübergestellt wird. Es folgt die Beschreibung der verschiedenen praktischen Verfahren (Einrührverfahren, Mehrstufenverfahren, Filtrierverfahren, Tswettsche Analyse). Die organische Chromatographie wird als Ausführung der Analyse bei überwiegender echter Adsorption definiert, die anorganische Chromatographie als Adsorptionsanalyse bei Austauschadsorption. Es folgen in diesem Hauptabschnitt die Elektrophorese durch Adsorptionsmittelschichten und quantitative adsorptionsanalytische Methoden. Der letzte der drei großen Abschnitte ist der Zerschäumungsanalyse vorbehalten. Das Literaturverzeichnis, das 342 Zitate umfaßt, ein Sachregister und ein beachtenswertes Merkblatt für die Adsorptionsanalyse von Lösungen bilden den Abschluß des Buches.

Der Verfasser, der mit eigenen Arbeiten auf dem Gebiet der Adsorptionsanalyse hervorgetreten ist, verwendet an Stelle der von Tswett vorgeschlagenen Bezeichnung „chromatographische Analyse“ den Ausdruck Tswett-Analyse und ersetzt die falsch gebildeten Fremdworte „Adsorbat“ und „Eluat“ durch „Adsorpt“ und „Elut“.

Da das Gebiet der Adsorptionsanalyse noch keine zusammenfassende Darstellung gefunden hat, wird das interessante Buch sicher vielen Fachgenossen willkommen sein.

Fritz Löwe, *Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners*. Vierte, neubearbeitete Auflage. XIV, 242 Seiten mit 94 Abbildungen und 6 Spektraltafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geb. RM. 10.—.

In den vier Jahren seit dem Erscheinen der dritten Auflage¹⁾ dieses trefflichen Buches, das als Band 6 der von B. Rassow herausgegebenen „Technischen Forschungsberichte“ erschienen ist, sind so viele wichtige Arbeiten auf dem Gebiet der optischen Messungen erschienen, daß die neue Auflage weitgehend umgearbeitet werden mußte. Um über die in der Zwischenzeit erzielten Fortschritte berichten zu können, mußte durch Weglassung oder Kürzung einzelner Abschnitte Platz geschaffen werden. Dies ist in geschickter Weise geschehen. An geeigneter Stelle sind die Ergebnisse der Forschung der letzten Jahre behandelt. So findet sich, um nur ein Beispiel zu nennen, in dem Kapitel Spektralanalyse jetzt auch ein Abschnitt über den Smekal-Raman-Effekt im Dienste der optischen Konstitutionsforschung. Das Buch gehört zum unentbehrlichen Rüstzeug der Chemiker, die optische Messungen auszuführen haben, und deren Zahl wächst von Tag zu Tag.

R. Fresenius.

Apparate für die Maßanalyse. Eine Spritzvorrichtung zur genauen Abmessung von Flüssigkeiten gibt A. L. Chaney²⁾ an. Die Form der Spritze (Abb. 7), die den Vorteil hat, Luftblasen während des Füllens zu vermeiden und mithin bequem zu handhaben ist, hat auf dem Druckkolbenkopf eine in B aufgeschraubte Kappe A, in die seitlich ein Maßstab C eingesetzt ist, der mit einer Halteschraube in seiner Stellung festgehalten werden kann. Dieser Maßstab setzt sich beim Druck auf den Kolben nach Zurücklegung eines bestimmten Weges auf den Flansch D der Spritze selbst auf. Man kalibriert das Instrument mit Wasser durch Wägung und stellt danach den Maßstab mittels der Halteschraube ein. Benutzt man zwei solcher Stäbe, einen längeren und einen kürzeren auf beiden Seiten des Kolbenkopfes, so hat man die Möglichkeit, 3 Volumenmessungen auszuführen, je eine für jeden Maßstab und eine dritte für die Differenz der beiden Maßstäbe. Bei einer 10 ccm-Spritze kann man die Kalibrierung bis auf 1 mg oder 0,001 ccm Wasser ausdehnen.

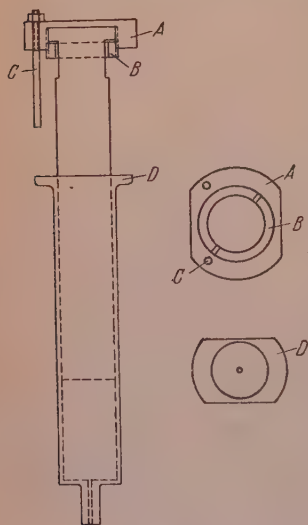


Abb. 7.

die Kalibrierung bis auf 1 mg oder 0,001 ccm Wasser ausdehnen.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 119, 127 (1940). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 326 (1938).

Eine verbesserte Bürette hat S. L. Phansalkar¹⁾ vorgeschlagen. Sie besteht aus zwei Büretten mit geeigneter Einteilung, von denen die eine als Mikrobürette (z. B. von 0,5 ccm Inhalt mit 20 Teilstrichen) wesentlich enger ist als die andere gewöhnliche (z. B. von 5,0 ccm Inhalt, in 0,1 ccm eingeteilt); beide sind durch einen Dreiwegehahn mit dem gemeinsamen Auslauf verbunden. Dieser Hahn kann die Titrierlösung aus der weiteren Bürette in den Auslauf oder in die engere Bürette oder die Lösung aus der engeren Bürette in den Auslauf überführen. Man füllt zunächst die Hauptbürette nahezu bis zur Nullmarke, läßt Luftblasen entweichen, dreht dann den Hahn langsam so, daß er die große Bürette und die Mikrobürette verbindet und die Lösung in letzterer bis zur Nullmarke aufsteigt, und schließt dann den Hahn. Nun füllt man die Hauptbürette bis zur Nullmarke auf und beginnt die Titration wie üblich mit der großen Bürette, ohne den Meniskus in der Mikrobürette zu ändern. Ist die Titration beendet und schneidet der Meniskus in der großen Bürette genau mit einem Teilstrich ab, so braucht man die Mikrobürette gar nicht zu benutzen, da die Ablesung auch so genau genug wird. Stimmt jedoch der Meniskus nicht genau mit einem Teilstrich der großen Bürette überein, so öffnet man langsam den Hahn so, daß man die Verbindung zwischen der großen Bürette und der Mikrobürette herstellt, und läßt so lange Flüssigkeit in die Mikrobürette eintreten, bis der Meniskus in der großen Bürette genau mit einem Teilstrich übereinstimmt, worauf der Hahn geschlossen wird. Man liest dann an den beiden Büretten ab und läßt hierauf die Lösung aus der Mikrobürette bis zur Nullmarke ablaufen.

Eine Bürette mit automatischer Nulleinstellung hat P. Reiss²⁾ beschrieben. Dazu findet eine Mariottesche Flasche und ein V-förmig durchbohrter Hahn Verwendung, der die Bürette entweder mit der Mariotteschen Flasche oder mit einem Abflußrohr verbindet (Abb. 8).

Dieser Hahn dient sowohl zur Nullstellung als auch zum Titrieren; er hat 3 Ausläufe, die gleichmäßig um 120° zueinander versetzt sind. Das Küken hat nur eine einzige V-förmige Bohrung, die einen Winkel von 120° bildet. Diese Anordnung gestattet, die Bürette sowohl mit dem Außenrohr als auch mit der Mariotteschen Flasche zu verbinden, die als Vorratsgefäß für die Titrierflüssigkeit dient. Zur Erleichterung der Handhabung trägt der Griff des Hahnes zwei Vorsprünge, die nach den Bohrungen des Kükens gerichtet sind. Um eine genaue Einstellung auf Null zu bekommen, benutzt man zum Einbringen von Luft in die Mariottesche Flasche ein weites Rohr von 6 mm Durchmesser, dessen inneres Ende waagerecht abgebogen ist, und verlegt den Nullpunkt der Bürette in deren auf etwa 2—3 mm Durchmesser verengten Oberteil.

Eine mit Luftdruck betätigte Mikronachfüllbürette beschreibt J. Mika³⁾. Er versieht die von J. Proszt⁴⁾ empfohlene Mikro-



Abb. 8.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 56, 723 (1937). — ²⁾ Bull. Soc. Chim. de France [5] 5, 569 (1938). — ³⁾ Mikrochemie 23, 304 (1937/38). — ⁴⁾ Diese Ztschrift. 73, 401 (1928).

bürette mit einem Vorratsgefäß in der Art der von L. W. Winkler¹⁾ angegebenen Form (Abb. 9) von etwa 50 ccm Inhalt, während die Bürette 5 ccm faßt und in 0,01 ccm geteilt ist. Man kann den Ausfluß durch den herrschenden Luftdruck regeln, verwendet aber am besten zur Erzeugung des Druckes eine medizinische Spritze mit eingeschlifftem Metallkolben, der mit einigen Tropfen Paraffinöl gedichtet wird. Ein dickwandiger enger Gummischlauch verbindet die Spritze mit der Bürette, deren Mündung mit einem Gummistopfen verschlossen wird. Man füllt zunächst das Vorratsgefäß so weit, daß die Oberfläche der Maßlösung bei senkrechter Stellung des Meßrohres bis zu dessen Mündung reicht, stellt den Kolben der Spritze so ein, daß er etwa 15 ccm Luft einschließt, und verbindet nun Spritze und Bürette. Um das Meßrohr zu füllen, kippt man die Bürette so, daß die Maßlösung die Mündung der Bürette bedeckt und erzeugt nun mit der Spritze einen Überdruck. Dabei strömt die in der Bürette befindliche Luft rasch aus der Ausflußspitze und das Meßrohr füllt sich rasch. Man läßt nun den Stempel der Spritze los und bringt die Bürette wieder in die senkrechte Stellung. Ist der Kolben leicht beweglich und entsprechend schwer, so tröpfelt die Maßflüssigkeit bei richtigem Widerstand der Bürettenspitze nicht aus. Man drückt nun zunächst die im Meßrohr befindliche Maßlösung bis auf wenige Millimeter über der Nullmarke heraus und stellt dann durch Abstreifen der Bürettenspitze an einer Gefäßwand auf 0 ein. Bei der Titration komprimiert man dann durch die Spritze die Luft und bringt so die Flüssigkeit als Strahl zum Auslaufen. Läßt man dann die Spritze los, so springt der Stempel zurück und das Auslaufen wird sofort unterbrochen. Um einzelne Tröpfchen zu dosieren, schiebt man den Kolben etwas hinein und zieht ihn gleich wieder heraus; dabei treten Flüssigkeitsmengen von 0,008—0,010 ccm aus der Bürette aus. Bruch-

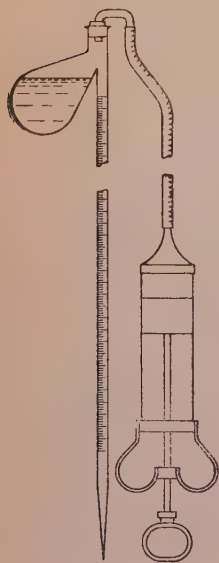


Abb. 9.

teile des Tröpfchens bleiben an der Capillare hängen und können von dort abgestreift werden. Da man die an der Bürettenspitze haftende Maßlösung auch ins Meßrohr zurückziehen kann, so kann man leicht beliebige Anteile des Tropfens, auch eine Menge von 0,001 ccm, sicher abmessen.

Eine leicht herstellbare Mikrobürette bespricht N. G. Heatley²⁾. Die Bürette selbst wird in einer Rinne in einem hölzernen Gestell mit Hilfe zweier Spiralfedern senkrecht festgehalten. Die Flüssigkeitssäule in der Bürette wird durch Saugen durch die Höhendifferenz zweier kleiner Quecksilberbehälter ausgeglichen, von denen einer feststeht, während der andere gehoben oder gesenkt werden kann. Wie von

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 49, 279 (1925). —
²⁾ Mikrochemie 26, 147 (1939).

K. Linderström-Lang und H. Holter¹⁾ sowie von K. Schwarz²⁾ beschrieben ist, kann die Titrierflüssigkeit mit großer Schärfe überwacht werden; indem man von der Tatsache Gebrauch macht, daß infolge der Oberflächenspannung unter mäßigem Druck eine Flüssigkeit nur dann aus der Bürette ausfließen wird, wenn die Spitze der letzteren in die zu titrierende Flüssigkeit eingetaucht wird. Der Titriertisch ist daher mit einer Schlittenvorrichtung versehen, durch die seine Höhe grob und fein reguliert werden kann.

Einfache Wägebüretten und die Anwendung von Umkehrtitrationen beschreibt Fr. L. Hahn³⁾. Sämtliche Wägebüretten können durch Ausziehen eines Reagensglases im Laboratorium hergestellt werden. *Form A* (Abb. 10): Die Einfüllöffnung ist durch eine Schliffkappe K mit Spirale aus engstem Capillarrohr S verschlossen (die Spirale kann viel flacher sein, als der Deutlichkeit halber gezeichnet ist), wodurch ein Abdunsten praktisch völlig vermieden wird. Der Unterteil ist wie bei *Form B* mit drei angeschmolzenen Glasstäbchen als Füßen versehen (in der Abbildung nicht gezeichnet) oder nach Art der Erlenmeyerkolben unten erweitert mit seitlich angesetztem Ausflußrohr, so daß in beiden Fällen die Bürette aufgestellt werden kann. *Form B*: Die Schlinge S des Luftrohres L, das dick im Glas und möglichst eng im Lumen ausgezogen werden muß, ist in Wirklichkeit um 90° gegen die Zeichenebene gedreht, während die übrigen Teile des Luftrohres L und das Tropfrohr T in ihr liegen. Man kann diese Bürette unmittelbar an S in den Haken des Waagschalenbügels einhängen. L hat am Ende eine kleine Schlaucholive, auf die eine Gummikappe G gesetzt wird, wie sie als Gummiwischer für Glasstäbe üblich ist. In diese Kappe ist ein kleines Loch geschnitten. Drückt man auf diese Stelle, so schließt sich erst das Loch und dann wird die Lösung tropfenweise herausgepreßt; läßt man los, so wird, ehe das Loch sich öffnet, erst die Lösung in das Ausflußrohr zurückgesaugt, so daß das Austropfen sofort unterbrochen wird. Zum Füllen wird die Lösung durch T eingesaugt, indem an L ein kleiner Aspirator angeschlossen wird. *Form C* kann durch E mittels eines Capillartrichters gefüllt werden. Bei Gebrauch wird E durch einen fest eingepreßten Wattebausch verschlossen, der ebenfalls die Diffusion genügend hemmt. Der Apparat wird an einem Drähtchen in der Waage aufgehängt. Damit bei allen drei Formen ein Verdunsten an der Abtropföffnung bei T vermieden wird, hat man das Abtropfrohr auf etwa 1 cm leicht zu paraffinieren, nachdem man es vorsichtig, aber doch so hoch wie möglich erhitzt hat, um es gut

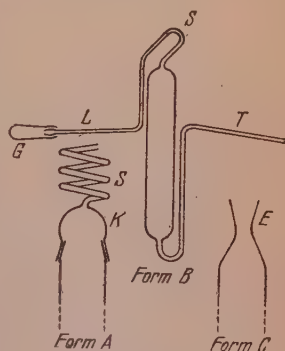


Abb. 10.

¹⁾ Compt. rend Lab. Carlsberg 19, Nr. 14 (1933); vgl. diese Ztschrift 114, 287 (1938). — ²⁾ Mikrochemie 13, 1 (1933); vgl. diese Ztschrift. 96, 359 (1934). — ³⁾ Mikrochimica Acta 3, 7 (1938).

zu trocknen; dann haftet das Paraffin ausgezeichnet. Unterbricht man das Tropfen, indem man die Bürette rückwärts neigt, so zieht sich die etwa noch am Rohrende hängende Flüssigkeit bis in das Innere des Rohres am Ende der paraffinierten Schicht zurück. In diesem Zustand verliert die Bürette in 1 Stde. kaum 0,1 mg an Gewicht; einzelne Büretten blieben tagelang völlig gewichtskonstant. Ein Verdunstungsschutz ist daher nicht nötig, wohl aber kann sich die Menge und die Konzentration der Lösung während längerer Aufbewahrung ändern; es hat sich aber gezeigt, daß derartige Änderungen sich nur an der Spitze abspielen; hat man also eine Bürette einen Tag lang aufbewahrt, so läßt man vor der Benutzung 2—3 Tropfen ausfließen, wägt und fängt dann erst an, die Bürette zu benutzen. *Die Umkehritration.* Um zur Erzielung größerer Genauigkeit durch Mittelbildung eine Analyse mehrfach auszuführen, verfährt man folgendermaßen: Man füllt Substanz und Reagens

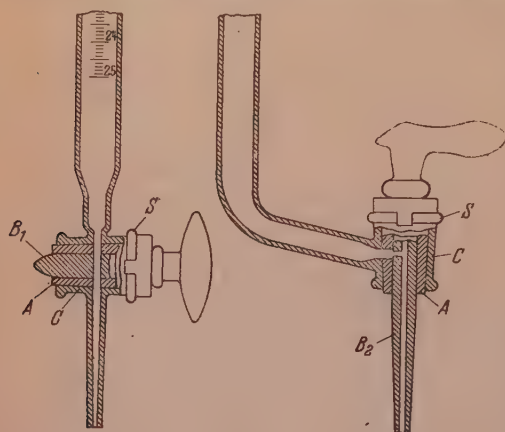


Abb. 11.

in je eine Bürette, legt nun eine gewisse Menge Substanz vor, titriert zum Umschlag und notiert diesen Wert. Nun gibt man einen geeigneten Überschuß an Reagens zu (5—10%), titriert mit der Substanz zurück und bekommt damit einen zweiten Äquivalenzwert; der, wenn ein Tropfenfehler vorhanden ist, ihn nur im umgekehrten Sinne aufweisen kann wie der erste. Nun setzt man einen Überschuß von Substanz zu und so fort, bis man eine genügende Anzahl von Wertepaaren erhalten hat. Es ist ohne weiteres klar, daß man bei diesem Verfahren zwei wenig verschiedene Reihen von Werten erhalten muß. Wird ein Überschuß an Substanz mit Reagens titriert (Substanzreihe), so wird etwas mehr Reagens verbraucht werden als im umgekehrten Falle (Reagensreihe). Von dem Mittel aus beiden Reihen darf man eine besondere Genauigkeit erwarten. Der Verfasser bringt Beispiele.

Einen zweckmäßigen Hahn für das Arbeiten mit Laugen u. dgl. beschreibt G. Roeder¹⁾. Wie Abb. 11 zeigt, liegt zwischen Hahnhülse C und Kükens B ein besonders geformter Gummimantel A, der das Festkitten vermeiden läßt. Die richtige Stellung des Kükens, so daß die Querbohrung auf die Zu- und die Ablauföffnung paßt, wird durch die eingelegte Scheibe S gewährleistet. Die Innenschlifffläche der Hahnhülse ist rau, die Außenschlifffläche des Kükens glatt poliert, so daß sich das

¹⁾ Chem. Ztg. 62, 262 (1938).

Küken im Gummimantel dreht, dieser aber wegen der größeren Reibung sich nicht in der Hülse drehen kann, was auch noch durch je zwei Ansätze, mit denen Gummimantel und Hahnülse ineinandergreifen, verhindert wird. Der Mantel besteht aus einer weichen, gut dehnbaren Gummisorte.

Eine neue Sicherheitspipette wird von den Rütgerswerken A. G.¹⁾ empfohlen. Wie Abb. 12 I zeigt, ist die eigentliche Meßpipette *a* von beliebigem Fassungsraum am oberen Ende mit einem Ansatzstück *b*, *c*, *d*, *e* verschmolzen; der Fassungsraum von *d* und *e* muß jeweils um rund 10 *ccm* größer sein als der von *a*. Die Kugel *b* ist als Schutzvorrichtung gegen ein Übersaugen von Flüssigkeit aus der Meßpipette *a* nach *d* angebracht. Zum Gebrauch wird der Raum *d* durch Ansaugen oder Einfließenlassen von oben mit Wasser oder einer anderen nicht angreifenden Absorptionsflüssigkeit für die etwa aus der Pipettenflüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe angefüllt. Ist dies geschehen, so kann jede beliebige giftige, rauchende oder ätzende Flüssigkeit in die Meßpipette *a* eingesaugt werden, indem man am Saugrohr oberhalb von *e* saugt. Das Einstellen auf die Marke der Meßpipette geschieht dann wie gewöhnlich. Die Abb. 12 II zeigt den Sicherheitsansatz allein, den man mit jeder beliebigen auch kleineren Pipette mittels eines Gummischlauches verbinden und ebenso wie bei Abb. 12 I benutzen kann. Die Pipette kann also zum Ansaugen von flüchtigen organischen Substanzen, wie Aceton oder Äther, aber auch beim Pipettieren von Pyridin, Benzol, Ammoniak, rauchender Salpetersäure, Salzsäure und Eisessig ohne Gefahr verwendet werden.

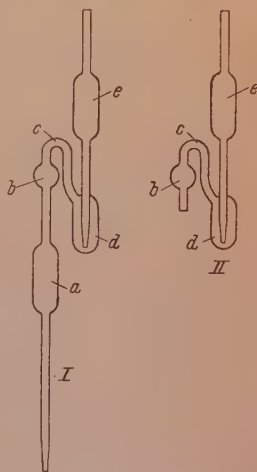


Abb. 12.

Einen Bürettenaufsatz zur genauen Regulierung der Ausflußgeschwindigkeit schildert E. P. White²⁾. Die Vorrichtung wurde auf Grundlage der Konstruktion von A. A. Benedetti-Pichler³⁾ in verbesserter Form wie folgt hergestellt. Die hahnlose Bürette ist am unteren Ende zu einer Capillare ausgezogen, die Tropfen von etwa 0,015 *ccm* liefert. Auf ihrem oberen Ende trägt sie mittels einer Schlauchverbindung ein T-Stück aus Glasrohr. Der eine Arm des T-Rohres besitzt einen Hahn, der zum Füllen der Bürette mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wird. Der andere Arm enthält eine Capillare, deren Verschluß mit Hilfe eines Gewindes fein reguliert werden kann.

Ein Apparat zur Reduktion von Lösungen und ihrer Titration ohne Luftzutritt wird von Z. Ja. Rabinowitsch⁴⁾ beschrieben. Der Apparat dient zur Bestimmung von Molybdän, Wolfram

¹⁾ Chem. Ztg. 63, 202 (1939). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 668 (1938). — ³⁾ Diese Ztschrft. 73, 200 (1928). — ⁴⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 1390 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 4074 (1937).

und anderen Elementen, die durch Titration unter Luftabschluß ermittelt werden, sowie zum Arbeiten mit flüssigen Amalgamen.

Ebenfalls einen Apparat zur direkten Titration von reduzierten Lösungen ohne Luftzutritt beschreiben Z. Ja. Rabinowitsch und M. W. Osolina¹⁾. In dem Apparat, der der Hauptsache nach aus zwei Kolben besteht, wird die zu titrierende Lösung in einem Gefäß in Kohlendioxydatmosphäre mit flüssigem Amalgam reduziert, in das andere, mit Kohlendioxyd ausgespülte, unmittelbar verbundene Gefäß übergeführt und hier direkt titriert, ohne daß sie mit der Außenluft in Berührung kommt. K. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. A. Eichler.

Literatur. R. Fresenius und A. Gehring unter Mitarbeit von O. Fuchs und Marianne Vulpius, Einführung in die qualitative chemische Analyse. Zweite Auflage. VIII, 215 Seiten mit 4 Abbildungen. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1943. Preis geb. RM. 11.—.

Die erste Auflage dieses Buches ist im vorigen Jahr an dieser Stelle²⁾ angezeigt worden. Aus begreiflichen Gründen beschränke ich mich darauf, das im Dezember 1942 geschriebene Vorwort zur zweiten Auflage wiederzugeben:

„Bei dem überraschend schnellen Absatz der ersten Auflage konnten schon aus zeitlichen Gründen in der zweiten Auflage nur verhältnismäßig wenige Änderungen vorgenommen werden. Berücksichtigt wurde vor allem die Fortentwicklung der Trennung der Ammoniumsulfidgruppe nach W. Fischer, W. Dietz, K. Brünger und H. Grieneisen durch W. Lohrer³⁾. Diese Trennung wurde nunmehr in den II. und III. Teil dieses Buches eingebaut, wobei zur Anpassung an den genannten Gang auch die Elemente Beryllium, Lanthan, Zirkon und Uran nunmehr Berücksichtigung fanden. In Übereinstimmung mit diesem Vorgehen wurden an geeigneten Stellen Angaben eingeschoben, die unter Wahrung der Eigenart des Analysenganges von C. R. Fresenius eine Brücke schlagen sollen zu den Trennungsgängen von H. Biltz, W. Biltz, W. Jander, E. Schmidt, J. Gadamer, F. von Bruchhausen und anderen. Durch diese lehrbuchmäßigen Hinweise soll der Überblick des Benutzers des Buches über die qualitative analytische Chemie erweitert werden, und er soll in die Lage versetzt werden, sich — wenn nötig — später in andere Untersuchungsgänge schnell einzuarbeiten. Schließlich wurden noch einige Abschnitte allgemeineren Inhalts sowie mehrfach

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 6, 500 (1937); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 1008 (1939). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 125, 290 (1943). — ³⁾ Diese Ztschrft. 124, 1 (1942).

Verbesserungen und Ergänzungen eingefügt. Mögen diese Maßnahmen dazu beitragen, dem Buch auch weiterhin eine freundliche Aufnahme zu verschaffen.“

G. Jander und F. Jahr, Maßanalyse. Theorie und Praxis der klassischen und der elektrochemischen Titrierverfahren. Dritte Auflage. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1943. Band I: 140 Seiten mit 18 Abbildungen, Band II: 139 Seiten mit 24 Abbildungen. Sammlung Göschen Band 221 und Band 1002. Preis je Band RM. 1.62.

Die Maßanalyse von Jander und Jahr liegt jetzt in dritter Auflage vor. Da diese neue Auflage gegenüber der vorigen Veränderungen nicht aufweist, genügt der Hinweis, daß die beiden vortrefflichen kleinen Bände wieder zu haben sind. An dieser Stelle¹⁾ sind sie beim Erscheinen der früheren Auflagen wärmstens empfohlen worden.

R. Strebinger, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil: Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse. Vierte, durchgesehene Auflage. VIII, 120 Seiten mit 35 Abbildungen. Verlag von Franz Deuticke, Wien 1943. Preis brosch. RM. 2.80.

Da die jetzt vorliegende vierte Auflage des vortrefflichen Leitfadens nur einige unwesentliche Änderungen gegenüber der vor Jahresfrist erschienenen dritten Auflage²⁾ aufweist, darf auf deren Besprechung an dieser Stelle verwiesen werden²⁾.

R. Fresenius.

Eisen und Stahl. Über die Bindungsform der nach der Jod-Alkohol-Methode erhaltenen nichtmetallischen Rückstände können nach A. H. Jay und W. W. Stevenson³⁾ auf Grund von röntgenographischen in Verbindung mit mikroskopischen Untersuchungen Aussagen qualitativer Art gemacht werden.

E. W. Colbeck, S. W. Craven und W. Murray⁴⁾ befassen sich mit der Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse in reinen Kohlenstoffstählen, schwach legierten Stählen und in Gußeisen nach der Chlormethode. Danach werden Sulfide durch Chlor vollständig zersetzt, während Phosphor zum Teil im Rückstand verbleibt. Durch die Elemente Nickel, Kupfer, Molybdän, Vanadin und Titan sind, wie vorläufige Versuche an schwach legierten Stählen ergaben, Störungen nicht zu befürchten. Dagegen waren die Versuche, die Abscheidung größerer Mengen Mangan im Rückstand bei grauem Gußeisen zu vermeiden, bis jetzt erfolglos. Hiervon abgesehen war eine gute Übereinstimmung mit den nach den Heißeextraktionsverfahren erhaltenen Ergebnissen festzustellen. Die gleichen Verfasser⁵⁾ geben auch die Analysenmethode der nach dem Chlorverfahren erhaltenen Rückstände an. Die Bestimmung des Phosphors erfolgt colorimetrisch in der von

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 101, 118 (1935); 122, 136 (1941). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 125, 292 (1943). — ³⁾ Iron steel inst., Spec. Rep. Nr. 25, 195 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 5016 (1939). — ⁴⁾ Iron steel inst., Spec. Rep. Nr. 25, 109 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 5016 (1939). — ⁵⁾ Iron steel inst., Spec. Rep. Nr. 25, 177 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 5017 (1939).

N. T. Wilkinson¹⁾ mitgeteilten Weise, die Chrombestimmung ebenfalls colorimetrisch, und zwar mittels Diphenylcarbazids nach den Angaben von W. J. Agnew²⁾. Bei einer Nachprüfung verschiedener zur Analyse der nach der Jod- und Chlormethode erhaltenen Rückstände gegebener Vorschriften fanden E. W. Colbeck, S. W. Craven und W. Murray³⁾ auch, daß alle herangezogenen Methoden genügend genaue Resultate ergeben. Für diese Nachprüfung wurden besonders hergestellte Lösungen untersucht, die Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan und Phosphor in den in den Rückständen enthaltenen Mengenverhältnissen enthielten.

Das von R. Treje und C. Benedicks⁴⁾ angegebene Verfahren empfehlen G. A. Medwedewa und W. P. Remin⁵⁾ auf Grund vergleichender Untersuchungen für die Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse nicht nur in reinem Kohlenstoffstahl, sondern auch in chrom- und nickellegiertem Baustahl. Bei einer richtigen Probenahme aus dem Querschnitt des Stahlblocks kann man die Verteilung des Sauerstoffs auf die verschiedenen Elemente bestimmen und die Entwicklung von Seigerungsvorgängen aufklären. Über die Sulfidbestandteile sowie über die Menge freier Eisen- und Manganoxyde läßt die Analyse der Filtrate ein Urteil zu.

Eine wäßrige Kupferammoniumchloridlösung eignet sich nach F. Willems⁶⁾ zur Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse in Eisenpulver, Sintereisen und ähnlichen Erzeugnissen; auf die Brauchbarkeit einer solchen Lösung zur Bestimmung von Kieselsäure und Tonerde in niedrig gekohltem Stahl hat der Verfasser schon in einer früheren Veröffentlichung hingewiesen⁷⁾, während die Versuche, die schon J. J. Berzelius⁸⁾ in dieser Richtung anstellte, offenbar infolge von auf den Luftsauerstoff zurückzuführenden Oxydationsvorgängen keine brauchbaren Ergebnisse lieferten⁹⁾. Durch Verwendung eines Schutzgases konnten diese Schwierigkeiten beseitigt werden. Da außerdem beim Auswaschen mit Wasser nachträgliche Ausscheidungen auf dem Filter beobachtet wurden, wurde zum Auswaschen konzentriertes Lösungsmittel, das nach und nach stärker verdünnt und erst zum Schluß durch reines Wasser ersetzt wurde, verwendet. Zur Durchführung des Verfahrens wird die Substanz, deren Menge bis zu 5 g betragen kann, in einer möglichst geradwandigen Schliffflasche mit der Kupferammoniumchloridlösung, die 300 g des Salzes im Liter Wasser enthält, übergossen und die Luft in der Schliffflasche durch Stickstoff verdrängt. Das Gefäß wird dann in einem Schüttelapparat geschüttelt. Für 5 g Einwage benötigt man etwa 350 ccm des Lösungsmittels. Der Lösungsvorgang ist beendet, wenn anfänglich ausgefallenes metallisches Kupfer wieder in Lösung gegangen ist. Zum Fil-

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 57, T 292 (1938). — ²⁾ Analyst 56, 24 (1931); vgl. diese Ztschrft. 92, 295 (1933). — ³⁾ Iron steel inst., Spec. Rep. Nr. 25, 173 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 5016 (1939). — ⁴⁾ Iron coal trades rev. 127, 634 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. 122, 137 (1941). — ⁵⁾ Ural-Metallurgie (russ.) 8, 31 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, II, 240 (1940). — ⁶⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 246, 46 (1941). — ⁷⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen 1, 655 (1928); vgl. diese Ztschrft. 92, 126 (1933). — ⁸⁾ Lehrbuch der Chemie, VII, 3. Aufl., S. 628 (1838). — ⁹⁾ F. Fischer, Stahl u. Eisen 32, 1564 (1912).

trieren wird ein Filterapparat nach R. Zsigmondy mit geeichtem Membranfilter von $0,6\text{--}1,2\ \mu$ Porenweite verwendet. Durch ein gleiches Filter ist übrigens auch die Kupferammoniumchloridlösung vor ihrer Verwendung zu filtrieren. Mit dem unverdünnten Lösungsmittel muß so lange ausgewaschen werden, bis die Färbung des Filters das Verschwinden der Eisenlösung erkennen läßt. Erst dann wird mit verdünntem Lösungsmittel und zum Schluß mit Wasser ausgewaschen. Das Filter wird feucht mit dem Rückstand in einen geräumigen, gewogenen Platintiegel gebracht, abgebrannt und der Rückstand nach dem Abkühlen gewogen. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so wird der Rückstand nach der ersten Wägung zunächst mit Schwefelsäure abgeraucht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Darauf wird mit Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht und wieder geglüht. Bei einem Eisenpulver, das durch Wasserstoffmessung 97,75% metallisches Eisen, also 2,25% nichtmetallischen Rückstand ergab, wurden nach der angegebenen Methode 2,34 und 2,43% Rückstand gefunden.

Ein neues elektrolytisches Isolierungsverfahren zur Bestimmung des Eisencarbids haben Ed. Houdremont, P. Klinger und G. Blaschczyk¹⁾ im Verlaufe einer sehr eingehenden Arbeit über die Frage nach der chemischen Bindung des Kohlenstoffs in Stählen ausgearbeitet. Die Schwierigkeiten bei der Isolierung der Carbide liegen vor allem darin, daß sich die Carbide des Eisens und Mangans gegenüber oxydierenden Substanzen und stärkeren Säuren als sehr empfindlich erweisen; Chrom-, Wolfram-, Vanadin-, Molybdän- und Titancarbid sind dagegen viel widerstandsfähiger in dieser Beziehung. Auch gemischte Carbide, wie etwa Eisenchromcarbide, werden unter der Einwirkung von Säuren unter Kohlenstoffabscheidung teilweise zersetzt. Die seit etwa dem Jahre 1878 einsetzenden Versuche verschiedener Autoren, das Eisencarbid mit Hilfe der verschiedensten Säuren wie Salz-, Schwefel-, Essig- und Ameisensäure zu isolieren, führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Eine ausführliche Tabelle gibt in der Arbeit näheren Aufschluß über diese Versuche. Auch die bisher angewendeten elektrolytischen Isolierungsverfahren, die Säuren als Elektrolyte verwendeten, mußten demgemäß mit dem gleichen Mangel behaftet sein. Abgesehen davon, daß Säuren auch hier die isolierten Carbide anzugreifen vermögen, ist bei der Elektrolyse zu berücksichtigen — worauf schon R. Treje und C. Benedicks²⁾ hingewiesen haben —, daß die Abscheidungspotentiale von Chlor- und Sulfat-Ion über dem des Sauerstoffs liegen, so daß sich an der Anode Sauerstoff entwickeln kann; gegen diesen sind aber Carbide sehr empfindlich. Die Abscheidungspotentiale der Anionen der Brom- und Jodwasserstoffsäure hingegen liegen unterhalb desjenigen des Sauerstoffs. Übrigens gehen die Versuche zur elektrolytischen Isolierung, über die ebenfalls eine Tabelle Auskunft gibt, auch schon bis zum Jahre 1894 zurück. Ausgehend von Erwägungen von R. Treje und C. Benedicks³⁾ und aufbauend auf

¹⁾ Techn. Mitteilungen Krupp, Forschungsber. 4, 311 (1941). — ²⁾ Jernkontorets Annaler 116, 165 (1932); vgl. diese Ztschrft. 91, 204 (1933). —

³⁾ a. a. O.

Arbeiten von P. Klinger und W. Koch¹⁾ zur Oxydbestimmung im Stahl haben die Verfasser ein Verfahren entwickelt, das auf der Verwendung eines neutralen Elektrolyten beruht und sich etwa folgendermaßen kurz umreißen läßt: Die Stahlprobe wird in dem durch ein Diaphragma vom Kathodenraum getrennten Anodenraum von einem neutral reagierenden Elektrolyten aufgelöst. Dieser „Anolyt“ ist so zusammengesetzt, daß keine durch Hydrolyse gebildeten Eisenverbindungen ausfallen können. Das Diaphragma besteht aus einer mit Agar-Agar imprägnierten Tonplatte. Der mit Salzen beladene, verbrauchte Anolyt sinkt nach unten und wird durch eine Filtriervorrichtung laufend entfernt, während aus einem Vorratsgefäß neue Flüssigkeit zufließt. Dieser Anoden-Elektrolyt besteht aus 15%iger Natriumcitratlösung, die etwa 1,2% Kaliumbromid und 0,1% Kaliumjodid enthält. Die Lösung ist mit ausgekochtem Wasser zuzubereiten, mit Hilfe von durchgeleitetem Stickstoff oder Wasserstoff von Sauerstoff zu befreien und unter Stickstoff- oder Wasserstoffdruck in das Vorratsgefäß überzuführen. Die Kathode besteht aus Kupferdrahtnetz und taucht in 10%ige Kupferbromidlösung ein. Verschiedene Kontrollinstrumente wie Amperemeter usw. ergänzen die elektrische Einrichtung; eine Meßkette gestattet die sehr wichtige Überwachung des Anodenpotentials. Zur Isolierung der abgeschiedenen Carbide wird auf den Anodenraum noch eine besondere Einrichtung aufgesetzt. Der gesamte Aufbau der Apparatur ergibt sich aus übersichtlichen Abbildungen; auch die Durchführung der Elektrolyse, die bei 12 oder 22 V Spannung vor sich geht, wird genau beschrieben. Die Kohlenstoffbestimmung in den isolierten Carbiden geschieht mit 20—50 mg halbmikroanalytisch nach dem Verfahren von P. Klinger, W. Koch und G. Blaschczyk²⁾.

A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Kainrath.

Für den Gebrauch in der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen haben A. L. Ward und S. S. Kurtz jun.³⁾ die Refraktionen, Dispersionen und ähnliche Eigenschaften reiner Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Die Fülle der Zahlen wurde sorgfältig ausgewertet; sie umfassen den Siedepunkt bei 760 oder 10 mm, die Dichte d_4^{20} , Refraktion n_D , Dispersion $n_F - n_C$ sowie zwei daraus abgeleitete Konstanten, die Größe $n - d/2$, als refractivity intercept bezeichnet, und die spezifische Dispersion $(n_F - n_C)/d$. Die beiden letzteren erweisen sich bei der Analyse als wertvoll, da z. B. durch den niedrigen Wert der „refractivity intercept“ die Gegenwart von Naphthenen erkannt werden kann. Die Kohlenwasserstoffe werden in 10 Klassen aufgeteilt, wodurch das große

¹⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 1, 49 (1938); Arch. f. Eisenhüttenwesen 11, 569 (1937/38); vgl. diese Ztschrft. 122, 137 (1941). — ²⁾ Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. 3, 255 (1940); vgl. diese Ztschrft. 126, 120 (1943). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 559 (1938).

Zahlenmaterial leichter zu übersehen ist. In den einzelnen Klassen erfolgt die Anordnung wie üblich nach dem Siedepunkt. Als Bezugstemperatur ist 20°, für höher schmelzende Substanzen 80° gewählt worden.

Besonderes Interesse beanspruchen die Beziehungen zwischen Refraktion und Dichte isomerer Kohlenwasserstoffe. Trägt man die erstere gegen die letztere auf, so findet man, daß die erhaltenen Werte für alle Isomeren auf einer Geraden liegen. Das zeigt, daß die klassische Newtonsche Formel für das spezifische Brechungsvermögen $\frac{n^2-1}{d}$ den Verhältnissen

bei isomeren Kohlenwasserstoffen genau entspricht. Ein weiterer Abschnitt bringt die mittleren Werte für Fraktionen, wie sie bei der Fraktionierung von Petroleum erhalten werden. Schließlich wird noch der Einfluß von Druck und Temperatur auf Dichte und Refraktion erörtert.

Die Fülle des Materials, besonders der Tabellen und Kurven, verbietet ein näheres Eingehen an dieser Stelle. P. Kainrath.

Über die Abtrennung und Identifizierung von Aminen mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid berichten J. W. Alexander und S. M. Mc Elvain¹). 3-Nitrophthalsäureanhydrid reagiert nur mit primären und sekundären Aminen unter Bildung saurer 3-Nitrophthalamide. Die Derivate der primären Amine gehen bei 145° in 3-Nitrophthalamide über, während die krystallisierten Derivate der sekundären Amine unverändert bleiben. Tertiäre Amine müssen vorher entfernt werden, weil sie bei dieser Temperatur ebenfalls mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid reagieren. Einzelheiten gehen aus der Arbeitsvorschrift hervor. Hier sei noch erwähnt, daß diese Methode gegenüber einer Trennung mit salpetriger Säure oder mit Arylsulfonsäurechloriden mehrere Vorteile besitzt. Die Verwendung anderer Anhydride an Stelle des 3-Nitrophthalsäureanhydrids bewährt sich nicht. Zur Trennung kocht man 3–4 g des Gemisches in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 8–10 g des Anhydrids 15 Min. lang, wobei es nicht nötig ist, daß alles in Lösung geht. Man setzt 30 ccm 10%ige Natronlauge zu, schüttelt und kocht leicht bis zur völligen Lösung. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wird abgetrennt und die alkalische Schicht mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Der Tetrachlorkohlenstoff und der Äther hinterlassen nach dem Abdestillieren das tertiäre Amin. Zur alkalischen Schicht setzt man unter Rühren 10%ige Salzsäure bis zur vollständigen Fällung der Nitrophthalaminsäuren. Der Niederschlag wird abgesaugt und in einem Erlenmeyerkolben 30 Min. im Ölbad auf 145° erhitzt. Nach den ersten 5 Min. setzt man noch 0,5 g des Anhydrids zu und verrührt gut. Das flüssige Reaktionsgemisch wird in einen Mörser gegossen und nach dem Erkalten pulverisiert. Zurückbleibende Reste können durch Erwärmen mit 5 ccm Aceton leicht herausgeholt werden. Man behandelt die gepulverte Masse mit 50 ccm einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und saugt das zurückbleibende Imid des primären Amins ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton-Alkohol kann es leicht rein erhalten werden. Die Nitrophthalaminsäure

¹) Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2285 (1938).

des sekundären Amins wird aus der hydrogencarbonatalkalischen Lösung durch 10%ige Salzsäure ausgefällt und, falls nötig, aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Aus dem Imin erhält man durch Kochen mit 10%iger Natronlauge bis zur Lösung, Ansäuern mit Salzsäure und weiteres 15 Min. langes Kochen nach üblicher Aufarbeitung das freie primäre Amin; durch Verseifen der Nitrophthalaminsäure mit 10%iger Salzsäure wird das sekundäre Amin isoliert. Wenn nicht alle drei Arten von Aminen zugegen sind, läßt sich die Vorschrift sinngemäß vereinfachen. Zum Beispiel erhält man N-substituierte 3-Nitrophthalimide primärer Amine durch 5–10 Min. langes Erhitzen des freien Amins mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid auf 175°. Handelt es sich jedoch um die Darstellung der 3-Nitrophthalaminsäuren sekundärer Amine, so darf man nur 5 Min. auf 145° erwärmen.

P. Kainrath.

Über die Bestimmung von Glucosamin in Proteinen berichtet Margrethe Sørensen¹⁾. Durch Kondensation von Glucosamin mit Acetylaceton entsteht ein Pyrrolderivat, das mit Ehrlichs Reagens²⁾ (p-Dimethylaminobenzaldehyd) Rotfärbung gibt. Die Extinktion hängt aber außer von der Konzentration des Glucosamins auch vom p_H -Wert der Lösung ab. Die Proportionalität der Extinktion und der Menge gilt nur für geringe Mengen Glucosamin, wie schon I. Nilsson³⁾, auf den die Methode zurückgeht, fand. Der günstigste p_H -Wert ist 9,5. Daneben spielt auch die Menge Acetylaceton eine Rolle. Eine Lösung von 0,5 ccm Acetylaceton in 25 ccm 0,5 n-Natriumcarbonatlösung erfüllt diese Bedingungen.

Zur Bestimmung hydrolysiert man 2 ccm der Proteinlösung durch dreistündiges Erhitzen in einer geschlossenen Flasche mit 5 ccm 5 n-Salzsäure im siedenden Wasserbad. Man neutralisiert mit 4 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein, verdünnt auf 15 ccm und filtriert. 5 ccm des Filtrats werden mit 5 ccm der Acetylacetonlösung in einer Vakuumflasche nach Thunberg 20 Min. im siedenden Wasserbad erwärmt. Zu 4 ccm der erkalteten Flüssigkeit gibt man 20 ccm 96%igen Alkohol und 2 ccm Ehrlichs Reagens (0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 30 ccm 96%igem Alkohol und 30 ccm konz. Salzsäure). Nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist die maximale Färbung erreicht. Man mißt im Stufenphotometer unter Verwendung einer 30 mm-Küvette mit dem Farbfilter S 53. Es ist eine Kontrollmessung an einer Probe, bei der Ehrlichs Reagens durch ein Gemisch gleicher Teile Alkohol und konz. Salzsäure ersetzt wird, durchzuführen. Aus einer Kurve wird der Gehalt an Glucosamin abgelesen. Es ist dabei zu beachten, daß mit Ammoniumsulfat gefällte Proteine mit Ehrlichs Reagens Gelbfärbung geben. In diesem Fall wäscht oder dialysiert man mit gesättigter Kaliumnatriumsulfatlösung, die keine Reaktion gibt, gut aus.

P. Kainrath.

Über die potentiometrische Bestimmung des Übergangs der Diazogruppe in die Azogruppe haben V. Krepelka und M. Blabolil⁴⁾ ge-

¹⁾ Compt. rend. Lab. Carlsberg 22, 487 (1938). — ²⁾ Paul Ehrlich, vgl. diese Ztschrft. 40, 193 (1901). — ³⁾ Biochem. Ztschrft. 285, 386 (1936). —

⁴⁾ Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 8, 408 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1019 (1937).

arbeitet. Es wurden 11,04 g Benzidin in 9,72 g Chlorwasserstoff (als verdünnte Säure) gelöst und mit 2,5 n-Natriumnitrit-Lösung tetrazotiert. Nach Kupplung mit 20,76 g in Soda gelöster H-Säure wurde am nächsten Tag mit Natriumcarbonat neutralisiert. Das Volumen betrug jetzt 500 ccm. Nach Zusatz von 6 g m-Phenylendiamin wurde 10 Min. gerührt; dann wurden nochmals 15 g Natriumcarbonat zugesetzt. Der Diazoniumstickstoff wurde durch Verkochen der wäßrigen Lösung, wobei je 1 Mol Stickstoff und Chlorwasserstoff frei wird, bestimmt. Der Azostickstoff wurde durch Reduktion mit TitanIII-salzen potentiometrisch bestimmt, da weder Entfärbung noch Farbumschlag eintrat und auch Indikatoren versagten. Dazu wurden 10 ccm der Probe mit verdünnter Schwefelsäure (15 ccm konz. Säure und 70 ccm Wasser) angesäuert und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekocht. Nach Ersatz des verkochten Wassers wurde 5 Min. lang Kohlendioxyd eingeleitet, überschüssige 0,25 n-TitanIII-sulfatlösung zugefügt und 10 Min. erhitzt. Nach Eintauchen der Platinelektrode und Verbindung mit einer Kalomelektrode wurde mit 0,05 n-Eisenaunlösung zurücktitriert. Der Verbrauch soll etwa 50 ccm betragen. Der größte Ausschlag gibt direkt das Ende der Titration an. P. Kainrath.

Eine titrimetrische Pepsinbestimmungs-Methode nach K. Linderström-Lang¹⁾ hat Bent Andersen²⁾ weiterentwickelt und vereinfacht. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß bei der Spaltung von Peptidbindungen durch Pepsin äquivalente Mengen von Carboxyl- und Aminogruppen gebildet werden. Die letzteren werden mit alkoholischer Salzsäure in acetonehaltigem Medium mit Naphthylrot als Indikator titriert. Die Einheit der Pepsinwirkung muß empirisch mit Hilfe einer Kurve bestimmt werden. Der Verfasser hat als Einheit $\frac{1}{10}$ jener Enzym-Menge gewählt, die unter seinen Versuchsbedingungen in 2 ccm Verdauungsgemisch eine Spaltung hervorruft, die 0,25 ccm 0,025 n-Salzsäure entspricht.

Das erforderliche Substrat wird durch Einwage von 6 g Casein (Merck, nach Hammarsten) in ein 100 ccm-Meßkölbchen erhalten. Nach Zusatz von 30 ccm Wasser schüttelt man kräftig durch, setzt 36 ccm 0,1 n-Natronlauge in kleinen Teilen sowie 0,05 ccm Toluol zu und verdünnt fast bis zur Marke. Wenn sich nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur fast alles gelöst hat, kommen noch 0,05 ccm Octylalkohol hinzu, worauf bis zur Marke aufgefüllt wird. Das Substrat erhält man dann durch Mischen dieser Lösung mit Salzsäure bis zum p_H -Wert 2,15. Sind stark saure Pepsinlösungen zu untersuchen, so wird entweder die Menge der Säure vermindert oder die Pepsinlösung mit 0,01 n-Natronlauge vorsichtig bis zu einem p_H -Wert zwischen 4 und 5 (Phenolblau als Indikator) versetzt. Die Mischung erfolgt in einem Zwei-Schenkel-Rohr, wobei man die Caseinlösung zur Salzsäure zuzugeben hat und nicht umgekehrt. Bei genügendem Säuregehalt löst sich die anfänglich auftretende Trübung bald auf. Zur Bestimmung dienen Jenaer Schüttelzylinder von etwa 10 cm Höhe und

¹⁾ Compt. rend. Lab. Carlsberg 17, Nr. 4, S. 1 (1927); Ztschrft. f. physiol. Chem. 173, 32 (1927); vgl. diese Ztschrft. 76, 236 (1929). — ²⁾ Compt. rend. Lab. Carlsberg Ser. chim. 22, 36 (1938).

2 cm Durchmesser, die in der Mitte des Bodens ein Nöpfchen angeschmolzen haben, das bei einem Durchmesser von 1,5 cm 1 cm hoch ist. In dieses Schälchen pipettiert man 1 ccm Substrat und in den äußeren Ring 1 ccm der entsprechend verdünnten Pepsinlösung. Zur Nullprobe setzt man sofort 6 ccm Aceton zu und schüttelt um. Bei der eigentlichen Bestimmung wird ohne Aceton 5 Min. lang auf 40° erwärmt und sodann durch Neigen und Schütteln des Zylinders gemischt. Die Gefäße werden verschlossen in den Thermostaten gestellt und darin je nach der gewünschten Reaktionszeit belassen. Hernach wird das Aceton zugesetzt, das gleichzeitig den Indikator enthält. Dazu löst man 0,1 g Naphthylrot in 100 ccm 96%igem Alkohol und fügt 25 Tropfen dieser Lösung zu 100 ccm Aceton. Die Nullproben sollen einen rötlich-orange, die eigentlichen Bestimmungen einen gelben Farbton ergeben. Die letzteren werden mit alkoholischer 0,025 n-Salzsäure bis zur Farbe der Nullproben titriert.

Die Standardkurven gewinnt man durch Feststellung des Spaltungsvermögens verschiedener Konzentrationen einer Pepsinlösung (z. B. Mageninhalt eines fastenden erwachsenen Menschen). Man trägt die unter gleichen Versuchsbedingungen erfolgte Spaltung gegen die jeweilige Konzentration graphisch auf. Bei Ewaldschen Probemahlzeiten darf der Zwieback nicht abfiltriert werden, da er beträchtliche Mengen Pepsin adsorbiert enthält. Läßt man ihn fein verteilt in der Probe, so wird er durch das Casein vollständig eluiert. Einige Analysen ergänzen die Vorschrift.

P. Kainrath.

Eine Schnellprobe auf Cystin ist nach G. Denigès¹⁾ durch drei aufeinanderfolgende mikrokrystalloskopische Reaktionen möglich. Die Probe wird auf einem Objektträger in einem Tropfen Ammoniak gelöst. Man erwärmt, bis sich am Rand eine weiße Begrenzung zeigt. Nach dem Erkalten sieht man bei 100–150facher Vergrößerung vor allem am Rand typische hexagonale Platten. Dann löst man in 1 Tropfen 10%iger Salzsäure und erhält nach abermaligem Eindampfen prismatische voluminöse Krystalle des Chlorhydrats. Diese werden in Wasser gelöst und mit 1 Tropfen 10%iger Jodsäure versetzt. Das Gemisch wird durch Jodausscheidung gelb, dann braun, wobei sich Nadelchen von Jod zeigen, die Stärkepapier bläuen. Den Rest bringt man in ein Reagensglas unter Zusatz von 1 ccm Wasser. Bei Zusatz von etwas Chloroform wird dieses violett gefärbt.

Eine vierte Probe kann in der Weise durchgeführt werden, daß man nach dem Erscheinen der Jodkrystalle zur Trockne verdampft, 1 Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure zur Zerstörung der überschüssigen Jodsäure zusetzt und unter mehrmaligem Wasserzusatz abdampft, bis alles Jod entfernt ist. Treten nach mehreren Stunden keine Krystalle von Cysteinsäure (α -Amino- β -sulfopropionsäure) auf, so versucht man ihre Bildung durch Animpfen zu begünstigen. Die erforderlichen Impfkristalle, die auch zum Vergleich dienen, erhält man durch 30 Min. langes Behandeln von 1 mg Cystin mit 5 ccm Bromwasser und nachfolgendes Einengen auf

¹⁾ Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux 76, 180 (1938).

1 *ccm.* Dampft man 2 Tropfen dieser Lösung auf einem Objektträger ein, so erhält man die Cysteinsäure in Form dreieckiger, manchmal verfilzter Spieße.

P. Kainrath.

Reaktionen von Fluorverbindungen mit Natrium, Kalium und Magnesium untersucht A. L. Henne¹⁾ und kommt dabei zu dem Schluß, daß es zwecklos ist, mit ihnen Grignardsche oder Wurtzsche Reaktionen durchzuführen, da die Ergebnisse, wie einige Beispiele zeigen, gänzlich unerwartet sind. Bei der Einwirkung einer ätherischen Lösung von $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{J}$ auf Magnesium verschwindet nach kurzer Zeit die anfänglich positive Reaktion mit Michlers Keton, die die Bildung einer Grignard-Verbindung anzeigt. Bei weiterer Zufuhr der Lösung entweicht Vinylfluorid, das mit Brom in einer Ausbeute von 50% zu der reinen Verbindung $\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ umgesetzt werden kann. Die Reaktion mit Brom findet in der Gasphase statt. $\text{CHF}_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ reagiert mit Magnesium überhaupt nicht. Natrium oder Kalium reagiert dagegen energisch mit beiden Fluorverbindungen. Das Reaktionsprodukt ist wiederum Vinylfluorid. Fluorverbindungen des Methans, wie CCl_2F_2 , CHClF_2 und CHBrF_2 , reagieren mit geschmolzenem Natrium nicht.

P. Kainrath.

Eine Studie über Reduktion mit Jodwasserstoffsäure zur Mikrobestimmung von Hydroxylgruppen stammt von H. K. Mitchell und R. J. Williams²⁾. Alkohole setzen sich nach den Gleichungen I und II mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure um. I. $\text{ROH} + \text{HJ} = \text{RJ} + \text{H}_2\text{O}$; II. $\text{RJ} + \text{HJ} = \text{RH} + \text{J}_2$. Wenn nur die erste Stufe durchlaufen wird, entspricht 1 Milliäquivalent der OH-Gruppen einem Milliäquivalent der verbrauchten Jodwasserstoffsäure. Da die zweite Stufe nicht quantitativ verläuft, zieht man die dafür verbrauchte Menge der Säure, die ja der ausgeschiedenen Menge J_2 äquivalent ist, vom Gesamtverbrauch ab und erhält: Milliäquivalent OH = Milliäquivalent der verbrauchten Jodwasserstoffsäure — Milliäquivalent in Freiheit gesetztes Jod. Wie weit die zweite Gleichung erfüllt wird, hängt von der Reaktionsfähigkeit der Alkyljodide gegen Jodwasserstoffsäure ab; sie nimmt in der Reihenfolge tertiär — sekundär — primär ab. Obwohl auch zahlreiche andere Gruppen mit konz. Jodwasserstoffsäure reagieren, stören diese Reaktionen, wenn sie quantitativ verlaufen, die Bestimmung der OH-Gruppen nicht. Die Methode eignet sich für primäre Alkohole, Polyalkohole, Oxy Säuren und negativ substituierte Oxyverbindungen, versagt aber bei einfachen sekundären und tertiären Alkoholen, Phenolen, Inosit und Threonin. Auch amorphe und hygroskopische Substanzen können untersucht werden. Zur Bestimmung wägt man, je nach der Anzahl der OH-Gruppen, 0,5—10 *mg* der Substanz in ein Pyrex-Capillarröhrchen von 4 *mm* Durchmesser und 4 *cm* Länge ein und fügt aus einer Capillarpipette 0,04 *ccm* Jodwasserstoffsäure (D 1,96) zu. Mit einer feinen Stichflamme wird das Röhrchen zugeschmolzen und in einer konstant siedenden Flüssigkeit (je nach der Substanz 100—134°) 5 oder mehr Stunden erhitzt. Der Inhalt des Röhr-

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2275 (1938). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2723 (1938).

chens wird in einen Erlenmeyerkolben gespült, in den man zuvor auch die in der Pipette verbliebenen Säurereste gebracht hat, und mit 0,015 n-Natriumthiosulfatlösung wie üblich gegen Stärke titriert. Anschließend wird in der gleichen Lösung mit 0,05–0,15 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Gleichzeitig mit der Bestimmung führt man einen Leerversuch mit einem nur mit 0,04 ccm Jodwasserstoffsäure gefüllten Capillarröhrchen in genau gleicher Weise aus, um den Jod- und Wasserstoff-Ionen-Gehalt der Säure selbst festzustellen. Für Einzelheiten der Technik wird auf die Arbeit von P. L. Kirk¹⁾ verwiesen. P. Kainrath.

Eine Bestimmung der ungesättigten Bindungen organischer Stoffe kann in einigen Fällen mit Hilfe der durch Quecksilber katalysierten Reaktion mit einer Standard-Bromat-Bromidlösung ausgeführt werden, wie H. J. Lucas und D. Pressman²⁾ zeigen. Ihre Methode beruht darauf, daß in Gegenwart von Quecksilbersalzen einige Stoffe mit Doppel- oder Dreifachbindung quantitativ mit Bromat-Bromidlösung reagieren. Bei Alkinen, Dichloräthylen, Malein- und Fumarsäure verläuft die Reaktion nur bei Anwesenheit eines Überschusses von QuecksilberII-sulfat. In anderen Fällen, z. B. bei Zimtsäure, ist der Verlauf nur bei Abwesenheit von Quecksilbersalzen quantitativ; bei ihrer Gegenwart tritt Substitution ein. Von Wichtigkeit ist, die Alkine vollkommen frisch destilliert anzuwenden und ihre Lösungen vor direktem Sonnenlicht zu schützen. Im allgemeinen muß von Fall zu Fall die Anwendbarkeit der Methode festgestellt werden. Folgende Vorschrift hat sich bewährt.

Ist die Substanz wasserlöslich, so wägt man so viel in einen Meßkolben, daß die Lösung nach dem Auffüllen in 25 ccm ungefähr 2 Milliäquivalente der Mehrfachbindung enthält. Wasserunlösliche Substanzen löst man in reinstem Tetrachlorkohlenstoff (erhältlich durch Sättigen des Handelsproduktes mit Chlor und 10–12stündiges Belichten in direktem Sonnenlicht, Waschen mit verdünnter Natronlauge, Trocknen über Calciumchlorid und Destillieren) in folgender Weise: Eine zugeschmolzene Ampulle, die etwa 60 Milliäquivalente an ungesättigter Verbindung enthält, wird in eine gewogene 150 ccm fassende Weithalsflasche mit Glasstopfen gebracht. Man setzt etwas Tetrachlorkohlenstoff zu, öffnet die Ampulle und füllt das Gefäß mit Tetrachlorkohlenstoff, so daß nur wenig Luft darin bleibt. Nach dem Verstopfen wägt man wieder und schüttelt gut durch. Aus dem Gewicht der beiden Flüssigkeiten, dem Dampfdruck des Tetrachlorkohlenstoffs und dem ungefähren Dampfdruck der Lösung können Volumen und Konzentration der Probe genügend genau errechnet werden. Statt des Glasstopfens setzt man nun auf die Flasche einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, der einen Tropftrichter und eine Öffnung zum Einführen einer Pipette mit Dreiweghahn enthält. Wird eine Probe entnommen, so läßt man aus dem Tropftrichter das gleiche Volumen Quecksilber zufließen, um jede Konzentrationsänderung zu vermeiden. Faßt die Pipette

¹⁾ Mikrochemie 14, 1 (1933); vgl. diese Ztschrft. 99, 311 (1934). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 140 (1938).

5,6 *ccm* und ist die Probe 0,42 n in bezug auf die ungesättigte Bindung, so enthält die entnommene Menge 2 Milliäquivalente der Mehrfachbindung.

Die erste Bestimmung liefert nur angenäherte Werte und dient zur Berechnung der notwendigen Menge der Bromat-Bromidlösung. Zur eigentlichen Analyse läßt man einen Überschuß von 10–15% (etwa 25 *ccm*) der 0,1 n-Bromat-Bromidlösung aus einer Bürette in einen Schliffkolben fließen, dessen Glasstopfen einen Hahn trägt. Ist der Überschuß größer, so tritt Substitution ein, ist er kleiner, so verläuft die Reaktion unvollständig. Man evakuiert an der Wasserstrahlpumpe, saugt vorsichtig unter Beibehaltung des Vakuums 5 *ccm* 6 n-Schwefelsäure ein und läßt 2–3 Min. stehen. Nach in gleicher Weise erfolgter Zugabe von 10–20 *ccm* 0,2 n-QuecksilberII-sulfatlösung läßt man die Probe, die in 15 *ccm* 2 Milliäquivalente enthalten soll, zufließen. Bei wasserunlöslichen Substanzen werden noch 20 *ccm* reinsten Eisessigs zugesetzt. Die in ein schwarzes Tuch eingehüllte Flasche wird 7 Min. geschüttelt, dann setzt man 15 *ccm* 2 n-Natriumchloridlösung und 15 *ccm* 20%ige Kaliumjodidlösung zu und schüttelt noch $\frac{1}{2}$ Min. Dann hebt man das Vakuum auf und titriert mit 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung gegen Stärke. Eine Vergleichsbestimmung ohne Probe mit nur $\frac{1}{3}$ der Bromat-Bromidlösung wird unter denselben Bedingungen ausgeführt.

Die Verfasser geben noch einige Hinweise für die Herstellung der untersuchten Alkine, wie Pentin-(1), Hexin-(1), Heptin-(1), Heptin-(2), Phenylacetylen und Propiolsäure, sowie für Cyclohexen, Hexen-(1) und 2,3-Dimethylbutadien. Weiter finden sich noch Tabellen über den Einfluß verschiedener Mengen der Reagenzien auf das Ergebnis der Analysen.

P. Kainrath.

Zur Titration kleiner Mengen Nicotin durch Messung der Trübung mit einer photoelektrischen Zelle beschreibt L. D. Goodhue¹⁾ eine neue Methode. Die Nicotinprobe mit unbekanntem Gehalt gibt man zu einem Überschuß von Silicowolframsäurelösung und titriert diesen mit einer Nicotinformat-Standardlösung zurück.

Durch Zusatz eines Schutzkolloides, in diesem Fall von Irisch-Moos-Extrakt, verhindert man das Ausflocken des Niederschlages. Die Verwendung der Ameisensäure an Stelle der bei der gravimetrischen Bestimmung angewendeten Salzsäure vermeidet die Bildung von Krystallen. Das Maximum der Trübung bestimmt man mit einer photoelektrischen Zelle. Da das Endvolumen das Ergebnis etwas beeinflusst, wurden 2 *ccm* (= 10 *mg*) Silicowolframsäurelösung viermal, aber jedesmal in einem anderen Volumen titriert; dabei wurde festgestellt, daß die besten Ergebnisse bei 5 *ccm* erhalten werden. An Hand einer Kurve (Abb. 13) kann leicht eine Korrektur, die diesen Fehler aus-

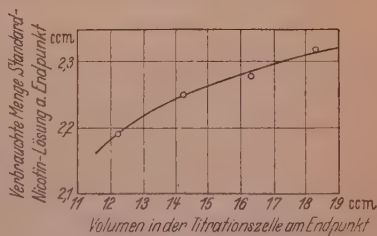


Abb. 13.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 52 (1938).

gleich, angebracht werden; oder aber man führt eine zweite Bestimmung mit dem richtigen Volumen Wasser durch. Für äußerste Genauigkeit ist zwar die gravimetrische Bestimmung nach J. R. Spies¹⁾ vorzuziehen, aber bei Reihenanalysen, bei denen eine Genauigkeit von 0,005–0,006 mg genügt, hat die neue Methode große Vorteile.

Die Beschreibung der Apparatur muß dem Original entnommen werden. Die erforderlichen Reagenzien sind: 1. Silicowolframsäure ($4 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot 22 \text{ H}_2\text{O}$), 5 g in 1 l Wasser (die Trübung wird durch Absitzen und Dekantieren beseitigt). 2. Standard-Nicotinlösung: 0,5 g Nicotin werden mit Ameisensäure neutralisiert und mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt. Der Gehalt wird gravimetrisch²⁾ ermittelt. Die Lösung hält sich mindestens 2 Monate. 3. 1,5 n-Ameisensäure. 4. Irisch-Moos-Extrakt: Man läßt 2 g Moos über Nacht in 200 ccm Wasser quellen. Man dekantiert, wäscht aus und kocht 30 Min. in 100 ccm Wasser. Das

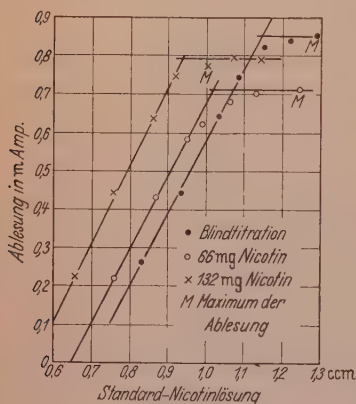


Abb. 14.

Man fährt so fort, bis der größte Ausschlag des Meßinstrumentes erreicht ist, der bei weiterer Zugabe von 0,2–0,3 ccm konstant bleibt. Setzt man noch mehr von der Standardlösung zu, so macht sich die Verdünnung bemerkbar. Um den Endpunkt genau zu bestimmen, werden die jeweils abgelesenen Milliampere gegen die verbrauchten Kubikzentimeter der Standardlösung aufgetragen (Abb. 14). Der Endpunkt wird als Schnittpunkt der Geraden, auf der die Werte der ersten Hälfte der Titration liegen, mit einer Horizontalen, die durch die Punkte größter Trübung geht, gefunden.

Handelt es sich um die Bestimmung einer unbekannten Menge Nicotin, die in Ameisensäure gelöst ist, so verfährt man ebenso, nur ersetzt man in einer zweiten Bestimmung die Nicotinlösung durch Wasser. Beim Endpunkt soll stets das gleiche Volumen vorliegen. Die Differenz der beiden Titrationen mal der Konzentration (mg/ccm) der Standard-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 46 (1937). — ²⁾ J. R. Spies, a. a. O.

lösung ergibt den Nicotingehalt der Probe. Sowohl zur Leerbestimmung als auch zur eigentlichen Titration empfehlen sich Doppelbestimmungen. Der Wert der Leerbestimmung bleibt für einen Tag immer gleich und dient auch als Kontrolle der Apparatur. Es ist erforderlich, die Zelle täglich mit verdünnter Natronlauge auszuspülen, um jede Krystallspur zu entfernen.

P. Kainrath.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

Hanna Schmidt.

Untersuchung von Getreide, Mehl und Backwaren. U. Hanke¹⁾ berichtet über chemische Methoden in der Beurteilung und Prüfung von Getreide und Getreideprodukten. Er weist auf die Notwendigkeit der Festlegung und Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten hin. Bei der Bestimmung des Eiweißgehaltes nach Kjeldahl empfiehlt er, mit geringen Schwefelsäuremengen aufzuschließen und auf ein starkes Abrauchen zu verzichten. Die Vorteile eines Aufschlusses mit dem Selenreaktionsgemisch nach F. M. Wieninger²⁾ und Perhydrol werden aufgezeigt. Bei 0,5 g Substanz verwendet der Verfasser 3 ccm Perhydrol, 3 bis 5 ccm konz. Schwefelsäure und 1,7 g des Selenreaktionsgemisches. Der Aufschluß nimmt in diesem Fall etwa 30 Min. in Anspruch. Als Vorlage wird ein Kühlkolben nach H. Marzetowicz³⁾ vorgeschlagen. Bei der Aschebestimmung, die ja von besonderer Bedeutung für die Mehltypisierung ist, macht der Verfasser auf einige Faktoren aufmerksam, die die Exaktheit der Methode in Frage stellen, nämlich 1. Verdampfung der Substanz, 2. chemische Umwandlungen und 3. thermische Dissoziation. Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren, die bei der Beurteilung von sauren Quellmehlen und Sauerteigersatzmitteln eine Rolle spielen, unterwirft der Verfasser 10 g Substanz mit 80—100 ccm destilliertem Wasser und 2—3 ccm konz. Schwefelsäure der Wasserdampfdestillation. Dreimal je 250 ccm des Destillats werden aufgefangen und gegen Phenolphthalein mit 0,1 n-Natronlauge titriert. 1 ccm der 0,1 n-Lauge entspricht 6,003 mg Essigsäure.

Über den Einfluß der Mehl-Maltase auf die Bestimmung des Maltosebildungsvermögens nach L. A. Rumsey⁴⁾ berichtet A. Rotsch⁵⁾. Nach Z. Wierzchowski⁶⁾ wirkt die Maltase auf Maltoselösungen unter Bildung von Glucose. Das Enzym soll wasserunlöslich und in Mehlauszügen in geringer Menge vorhanden sein, was der Verfasser bestätigt. Durch Glucosebestimmungen, die im Filtrat einer stark konz. Mehlaufschlämmung (Mehl:Wasser = 3:5) mit Kupfersulfat-Natriumacetat-

¹⁾ Mühlenlaboratorium 9, 81 (1939). — ²⁾ Wochenschrift f. Brauerei 50, 124 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. 112, 363 (1938). — ³⁾ Mühlenlaboratorium 8, 141 (1938). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. 100, 218 (1935). — ⁵⁾ Mühlenlaboratorium 9, 65 (1939). — ⁶⁾ Biochem. Ztschrft. 57, 125 (1913).

Lösung vorgenommen wurden, kontrolliert der Verfasser die Wirkung der Maltase auf die durch Diastasewirkung entstandene Maltose. Bei ein- bis dreistündiger Abstezeit beobachtet er eine ständige Zunahme des Glucosegehaltes, die abhängig ist von Temperatur und p_H -Wert; bei 0° bildet sich keine oder fast keine Glucose. Nach 1stündiger Abstezeit war das Verhältnis Glucose:Maltose bei drei verschiedenen untersuchten Mehlen 1:3 bzw. 1:5 und 1:6. In auswuchshaltigem Mehl wurde neben erhöhter Maltosemenge auch ein größerer Glucosegehalt gefunden. Infolge der Glucosebildung werden bei den üblichen Maltosebestimmungen Werte erhalten, die im Mittel um 10% erhöht sein dürften.

Die Verwendbarkeit der colorimetrischen Maltosebestimmung nach E. A. Schmidt¹⁾ bei der Erkennung von Auswuchschäden im Getreide und Mehl wird von K. Trognitz²⁾ bewiesen. Die Methode wird als leicht und schnell durchführbar empfohlen. Die für Roggen und Weizen aufgestellten Richtzahlen können sowohl für die einzelnen Produkte als auch für Mahlmischungen Verwendung finden.

Zur Bestimmung des Nichtproteinstickstoffs in Sojaschrot extrahieren H. C. Becker, R. T. Milner und R. H. Nagel³⁾ das Sojaschrot mit 0,8 n-Trichloressigsäure und bestimmen den Stickstoff direkt im Extrakt. Durch Versuche mit einem Elektrodialysierapparat weisen die Verfasser nach, daß der gesamte mit 0,8 n-Trichloressigsäure extrahierte Stickstoff durch die Cellophanmembran dialysiert, während der bei anderen Trichloressigsäurekonzentrationen ausgezogene höhere Stickstoffsubstanzegehalt sich zum Teil im Dialysiergefäß absetzt.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl an 10988 verschiedenen Proben Weizen und 1482 verschiedenen Mehlen haben W. F. Geddes und N. Milton⁴⁾ den analytischen Fehler für Weizen mit 0,124% und für Mehl mit 0,108% bei Doppelbestimmungen festgestellt.

Die nach dem Futtermittelgesetz als amtliche Wasserbestimmungsmethode in Getreide und Mehl geltende Verbandsmethode des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten⁵⁾ wird seit Februar 1941 folgendermaßen ausgeführt: 6 g der Getreidekörner werden nach dem verlustlosen Schroten in der Schrotmühle in einem Wägegläschen von etwa 4 cm Höhe und Durchmesser genau gewogen und 60 Min. lang im Trockenschrank bei 130° C getrocknet. Die Trocknungszeit wird von dem Zeitpunkt an gerechnet, an dem der Trockenschrank seine ursprüngliche Temperatur von 138° C wieder erreicht hat. Vom Einstellen der Wägegläschen bis zu diesem Zeitpunkt sollen nicht mehr und nicht weniger als 10 Min. vergehen. Von jeder Probe sollen Doppelbestimmungen angesetzt werden, die höchstens um 0,20% voneinander abweichen dürfen. Bei Maiskörnern liegt die Fehlergrenze etwas höher, nämlich bei $\pm 0,5\%$. Die Trocknung von Mehl erfolgt in gleicher Weise mit einer Einwaage von 5 g.

¹⁾ Mehl u. Brot 38, Nr. 20, 1 (1938). — ²⁾ Ztschrft. ges. Getreidewes. 26, 172 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3758 (1939). — ³⁾ Cereal Chem. 17, 447 (1940); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 138 (1941). — ⁴⁾ Cereal Chem. 16, 393 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1598 (1939). — ⁵⁾ Mühlenlaboratorium 11, 95 (1941).

Bei einer kritischen Durchsicht der Untersuchungsmethoden, die eine Beurteilung des Weizens beim Einkauf ermöglichen, kommt G. Brückner¹⁾ zu dem Ergebnis, daß ein restlos befriedigendes Verfahren fehlt. Vorgeschlagen wird die Bestimmung des Hektolitergewichtes, der Dichte, des Wassergehaltes, des 1000 Körner-Gewichtes und des Schalengehaltes.

In einem Beitrag zum Studium der analytischen Schnellmethoden in der Mülerei berichtet J. Herry²⁾ über die spektralanalytische Untersuchung von Körnern, Mehlen und Nachprodukten auf Mineralbestandteile. Eine manometrische Schnellwasserbestimmung wird beschrieben.

Die Anwendung dielektrischer Messungen zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes bei gepulverten Substanzen wurde von V. B. Yevstigneyev³⁾ an Weizenmehlen, Biscuits und Zucker kritisch nachgeprüft. Der Verfasser stellt fest, daß bei diesen Messungen außer dem Wassergehalt Teilchengröße und -dichte im Meßkondensator eine Rolle spielen. Bei Mehlen mit sehr niedrigem Wassergehalt wird ein Teil des Wassers kolloid gebunden und dadurch der dielektrischen Messung entzogen.

Einige einfache Winke für die Mehlintersuchung gibt E. Berliner⁴⁾. So weist er Roggenmehl in Weizenmehl durch Zusatz von etwa 10 ccm Aceton zu 5 ccm eines 20%igen Weizenmehlfiltrates nach. Dabei koaguliert der Roggenschleim in charakteristischen Fasern. Das Filtrat wird durch 1stündiges Digerieren von 10 g des zu untersuchenden Mehles mit 50 ccm destilliertem Wasser bei 27° im Rotationsthermostaten und 30 Min. langes Filtrieren der Aufschwemmung durch ein Faltenfilter 588 (Schleicher & Schüll) hergestellt. — Zum mikroskopischen Nachweis von Bohnenmehl in Getreidemehlen verreibt der Verfasser das Mehl mit kolloidem Eisenoxyd, wobei sich um die Bohnenstärkekörner ein Hof aus konzentrischen Fällungsringen des Eisensols bildet, der schon bei schwacher Vergrößerung im Mikroskop wahrnehmbar ist. — Beim mikroskopischen Maismehlnachweis in anderen Mehlen arbeitet der Verfasser entweder mit Paraldehyd oder mit Mucicarminlösung. Letztere färbt wohl Weizen-, Roggen-, Gerste- und Haferbestandteile rot, nicht aber das Maismehl. — Zur mikroskopischen Unterscheidung von Hefe- und Sauerteiggebäcken verfährt der Verfasser ähnlich wie bei der Herstellung der medizinisch-bakteriologischen Ausstrichpräparate mit Methylenblaulösung. Saure Mehlbestandteile erkennt man mikroskopisch mit Methylrot an der karmoisinroten Farbe. — Zur Prüfung auf Auswuchsdiastrase verfährt der Verfasser unter Vorbehalt nach den Angaben von E. Ohlsson⁵⁾, wonach durch 15 Min. langes Erhitzen auf 70° die „Normaldiastrase“ abgetötet werden, die „Auswuchsdiastrase“ aber wirksam bleiben soll.

¹⁾ VI. Congr. int. techn. chim. Ind. agric., Budapest C. R. 1, 67 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 642 (1940). — ²⁾ VI. Congr. int. techn. chim. Ind. agric., Budapest C. R. 2, 436 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 4392 (1939). — ³⁾ Cereal Chem. 16, 336 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1406 (1939). — ⁴⁾ Mühlenlaboratorium 9, 13 (1939). — ⁵⁾ Compt. rend. Lab. Carlsberg 16, Nr. 7 (1926).

A. Rotsch und J. Pietz¹⁾ haben in Anlehnung an den oben geschilderten qualitativen Nachweis von Roggenschleim versucht, Roggen neben Weizenmehl quantitativ zu bestimmen. Die Verfasser schlagen folgende Arbeitsvorschrift vor: 20 g Mehl werden in einer Porzellanschale mit 100 ccm einer 1,8%igen Natriumwolframatlösung, der 0,8 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt werden, gut verrührt. Darauf wird durch ein Faltenfilter 588 (Schleicher & Schüll) filtriert und das klare Filtrat im 200 mm-Rohr sofort polarisiert. Reine Roggenmehle der Typen 700, 815 und 997 zeigen einen Drehungswinkel von $-0,87$ bis $-1,12^{\circ}$, reine Weizenmehle der Typen 630 und 812 drehen dagegen 0 bis $-0,12^{\circ}$. Der Prozentgehalt x an Roggenmehl in einer Mehlmischung berechnet sich nach der Formel: $x = \frac{100(p - W)}{R - W}$, wobei p die Drehung des Fil-

trates, R die Drehung des reinen Roggenmehlfiltrates und W die Drehung des reinen Weizenmehlauszuges bedeutet. Die Verfasser weisen außerdem darauf hin, daß die Roggenmehlauszüge sehr viscos und schwer zu filtrieren, Weizenmehlauszüge dagegen dünnflüssig und dementsprechend leichter zu filtrieren sind.

Dazu äußert sich E. Berliner²⁾ in einer Erwiderung, indem er auf eine frühere Arbeit von E. Berliner und R. Rüter³⁾ über den Roggenschleim verweist. Er hat die Erfahrung gemacht, daß der Schleimgehalt der Roggensorten und -mehle stark schwankt, und zieht daher die mikroskopische Tuschemethode der chemisch-quantitativen Schleimbestimmung vor. Bei der polarimetrischen Roggenmehlbestimmung spielen nach Angaben des Verfassers „präexistierende“ Zucker eine Rolle.

Dagegen wenden sich jedoch A. Rotsch und J. Pietz⁴⁾ in einem Nachtrag zur polarimetrischen Bestimmung von Roggenmehl neben Weizenmehl. Sie bestimmen die Drehung der betreffenden Zuckerarten in einem 20%igen Roggenmehlauszug, aus dem sie durch Tannin und Bleiessig die Gummistoffe oder Schleime ausfällen. Die Drehung eines derartigen Auszuges beträgt $-0,08^{\circ}$, während der nach der oben angeführten Methode mit Wolframat geklärte Auszug des gleichen Roggenmehles eine Drehung von $-0,84^{\circ}$ aufwies. Die Verfasser betonen nochmals, daß sofort nach dem Filtrieren polarisiert werden müsse, da nach einiger Zeit tatsächlich reduzierende Zucker entstehen würden. Für Gebäcke war die polarimetrische Methode nicht brauchbar. Nur bei Hefegebäcken war noch Roggengummi vorhanden, nicht dagegen bei Sauerteiggebäcken.

Zur Bestimmung von Kartoffelmehl in Weizenmehl verfährt W. Neuwohner⁵⁾ folgendermaßen. 10 g der Mehlmischung werden mit etwas Wasser zu einem klumpenfreien Brei angerührt; allmählich wurde auf 1 l aufgefüllt. Nach sorgfältigem Umrühren und Durchblasen wird mit 6—7 ccm einer 1%igen Jodjodkaliumlösung angefärbt. Dabei nimmt die

¹⁾ Mühlenlaboratorium 9, 105 (1939). — ²⁾ Mühlenlaboratorium 9, 117 (1939). — ³⁾ Ztschrft. ges. Mühlenwesen 7, Heft 4 (1930). — ⁴⁾ Mühlenlaboratorium 9, 149 (1939). — ⁵⁾ Ztschrft. f. Tierernährung u. Futtermittelkunde 3, 1 (1939).

Kartoffelstärke eine stahlblaue Farbe an, während die Weizenstärke ungefärbt bleibt. Nach nochmaligem Umrühren werden mittels Pipette 0,05 ccm der Aufschwemmung auf einen Objektträger gebracht, gleichmäßig verteilt und mit einem Deckglas bedeckt. Bei 250facher Vergrößerung zählt man mit Hilfe eines Objektführers die Kartoffelstärkekörner. Für unbekannte Mischungen erhält man aus dem Mittel von 8 Auszählungen (auf 2 Objektträgern) durch Division durch 6,25 die Kartoffelstärkebeimengung in Prozenten.

Bei Bestimmung von anderen Mehlen als Weizenmehl in Teigwaren stellen F. di Stefano und B. Visintin¹⁾ den Zusatz von Leguminosenmehl durch Berechnung des Quotienten extrahierbarer Stickstoff: Gesamtstickstoff fest. Dieser Quotient beträgt bei Weizenmehl 0,59 bis 0,63, bei Leguminosenmehl dagegen 0,04 bis 0,06. Der extrahierbare Stickstoff wird durch Verreiben der feinzerkleinerten Teigwaren mit 70%igem Alkohol und durch Kjeldahlisieren nach 5 Stdn. langem Stehen (unter häufigem Schütteln), Filtrieren und Eindampfen im Extraktionsrückstand bestimmt. Bei Zusatz von Leguminosenmehl erhält man außerdem einen erhöhten Kochwasserrückstand.

K. Schöttler²⁾ kontrolliert die Typenzugehörigkeit von Roggen- und Weizenmehlen mittels des Mehlinkursors nach E. Bauer und kommt zu der Feststellung, daß der Zusatz von 3% Kartoffelstärke zu Roggenmehl den Indikatorwert um 1⁰ erhöht, während der Zusatz von 10% Roggenmehl den Indikatorwert bei Weizenmehlen um 4⁰ erniedrigt. Ein Vergleich zwischen dem Indikatorwert und dem Aschegehalt des gleichen Mehles ergab völlige Übereinstimmung bei allen Untersuchungen.

H. Diller³⁾ hat die verschiedenen Methoden zur Wasser- und Säuregradbestimmung im Mehl einer vergleichenden Nachprüfung unterzogen und kommt zu dem Ergebnis, daß für die Wasserbestimmung 1. die Methode von M. P. Neumann⁴⁾ (5 g Substanz 3 Stdn. im Trockenschrank bei 105⁰), 2. die Methode von A. Fornet⁵⁾ (5 g Substanz 16 Stdn. im Trockenschrank bei 115⁰), 3. die Fornetsche Schnellmethode (10 g Substanz 75 Min. im Trockenschrank bei 160⁰) und unter Umständen auch 4. die Destillationsmethode mit Xylol (20 g Substanz) zu brauchbaren Ergebnissen führen, während die übrigen Methoden nur mit Vorbehalt verwendbar sind. Zur Säuregradbestimmung empfiehlt der Verfasser als Standardmethode die Methode von K. B. Lehmann, bei der 10 g Substanz 1 Stde. in Wasser ausgelaugt werden und das Filtrat titriert wird. Außerdem hält er die Verfahren von A. Schulerud⁶⁾ sowie von J. Panopoulos⁷⁾, die 10 g Substanz mit 67- bzw. 70%igem Alkohol 1 Stde. lang ausziehen, für unbedingt brauchbar, während er für die übrigen Säuregradbestimmungsmethoden einen anderen Beurteilungsmaßstab fordert.

¹⁾ Annali Chim. appl. **30**, 500 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 2056 (1941). — ²⁾ Ztschrft. ges. Getreidewes. **26**, 171 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3645 (1939). — ³⁾ Mühlenlaboratorium **9**, 37 (1939). — ⁴⁾ Brotgetreide und Brot, 3. Aufl., S. 177 (1929). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. **55**, 495 (1916). — ⁶⁾ Vgl. diese Ztschrft. **97**, 449 (1934). — ⁷⁾ Vgl. diese Ztschrft. **103**, 225 (1935).

Beider Stärkebestimmung in Mehlen erhält A. Lacerda¹⁾ nach der cuprometrischen Methode von Lehmann sowie bei Anwendung der Hydrolyse mit Salzsäure bei gereinigtem Kartoffelmehl und Hafermehl (weniger bei Erbsen- und Kichererbsenmehl) zuverlässige Werte, während die diastatische Hydrolyse nach seinen Versuchen zu niedrige Werte liefert.

Mit der quantitativen Bestimmung der Mehlfarbe aus dem Carotin- und Flavongehalt beschäftigt sich H. Haevecker²⁾. Zur Bestimmung der Carotinfarbe wird folgendes Verfahren beschrieben: 20 g Mehl werden in einer Glasstopfenflasche mit 93 ccm Benzin und 7 ccm absolutem Alkohol häufig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird entweder durch Zentrifugieren oder durch Zugabe von 1 ccm 2%iger Natronlauge, Umschütteln und schnelles Filtrieren geklärt. Die klare Lösung vergleicht man im Quecksilberdampfblicht mit Kaliumchromatlösungen. Aus folgender Tabelle entnimmt man darauf die Carotinwerte auf 1 Million, die den bestimmten Kaliumchromatkonzentrationen entsprechen.

Carotinwert auf 1 Million	ccm 0,5%iger Kaliumchromatlösung auf 1000 ccm Wasser	Carotinwert auf 1 Million	ccm 0,5%iger Kaliumchromatlösung auf 1000 ccm Wasser
0,60	2,73	2,60	11,59
0,80	3,62	2,80	12,48
1,00	4,51	3,00	13,37
1,20	5,39	3,20	14,25
1,40	6,28	3,40	15,14
1,60	7,16	3,60	16,02
1,80	8,05	3,80	16,91
2,00	8,94	4,00	17,80
2,20	9,82	4,20	18,68
2,40	10,71		

Nach A. G. Simpson³⁾ kann man auch den Mehlauszug durch fünfmaliges Ausziehen von 5 g Mehl mit je 10 ccm 100%igem Aceton auf einem kleinen konischen Trichter mit Filtrierpapierstopfen herstellen. Das Filtrat soll den Filtrierpapierstopfen in etwa 15 Min. passiert haben. Es wird durch Auswaschen des Filters mit kleinen Mengen des Acetons auf genau 50 ccm gebracht und sofort gegen angesäuerte wäßrige 0,01%ige Lösung von Kaliumchromat verglichen. (20 ccm 0,1%ige Kaliumchromatlösung + 2 ccm 0,1 n-Schwefelsäure auf 200 ccm.) Der im Trichter verbliebene Mehlrückstand wird zum Lösen der Flavone fünfmal mit je 10 ccm 80%igem wäßrigen Aceton ausgezogen. Das Filtrat, das nach 1 Stde. durchgelaufen sein soll, wird mit 2 ccm konz. Ammoniak versetzt, durch Auswaschen des Filters auf 50 ccm gebracht und mit einer wie folgt

¹⁾ Rev. Soc. brasil. Quim. 7, 27 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1988 (1939). — ²⁾ Die Mühle 76, 385 (1939). — ³⁾ Cereal Chemistry 12, 569 (1935); vgl. diese Ztschrft. 108, 429 (1937).

hergestellten Kaliumchromatlösung verglichen. Zum Vergleich für die Flavonfarbe werden 20 ccm 0,1%ige Kaliumchromatlösung mit Phosphatpufferlösung (8,6 ccm 0,2 n-Natronlauge + 50 ccm 0,2 n-Monokaliumphosphatlösung auf 200 ccm, p_H -Wert 6,2) auf 200 ccm gebracht. Die Methode bedarf jedoch eingehender praktischer Prüfung.

Zur Klärung der Untersuchungsmethodik für Roggenmehle mit dem Amylographen liefert H. Scholz¹⁾ einen Beitrag. Der mit dem Amylographen gemessene Viscositätsverlauf einer Roggenmehl-Wasser-Suspension ergab bei Entzug eines Teiles der wasserlöslichen Eiweiße und Enzyme eine Erniedrigung der Maximalviscosität, nicht aber der Endviscosität. Die Viscositätserniedrigung, die der Entzug der Roggeneiweiße bewirkte, wurde durch die gleichzeitige Abwesenheit der Fermente ausgeglichen. Durch hohe Erhitzung inaktivierte Enzymlösungen bewirkten bei Zugabe eine Erhöhung der Viscositätskurven, ebenso der Zusatz von Roggenmehlextrakt zu demselben Mehl, von welchem der Extrakt stammte. Diese Erscheinung wurde ebenfalls an reinen Roggen- und Weizenstärken bei Zugabe verschiedener Extrakte beobachtet.

Die Benzolprobe zur quantitativen Bestimmung von *Ustilago Legetum* Bull. im Mehl wird nach D. Ssokolow²⁾ ausgeführt, indem man 1 g durch ein dichtes Seidensieb gesiebten Mehles in einem 13 cm hohen Reagensglas von 1,5 cm Durchmesser mit 5 ccm Benzol (D 0,88) schüttelt und 15—20 Min. stehen läßt. Ein grauschwarzer Ring auf der Oberfläche der unteren Schicht zeigt positive Reaktion an und ist in der Stärke dem Gehalt an *Ustilago Legetum* Bull. direkt proportional.

Die Bestimmung von Milben und ihrer Eier im Mehl wird nach N. Schtschasstny³⁾ wie folgt ausgeführt: Man zentrifugiert 1,0 bis 1,5 g Mehl mit Alkohol. Nach Bearbeitung mit einem Gemisch von gesättigter Kochsalzlösung und Glycerin im Verhältnis 1:1 und unter Benutzung eines Glasstäbchens wird nochmals 1—2 Min. lang zentrifugiert. Dabei kommen Milben und Milbeneier an die Oberfläche und können dann mikroskopisch untersucht werden.

Zur Kleberprüfung empfiehlt A. Fornet⁴⁾ das Aleurometer nach Kühn-Fornet⁵⁾. Der in einem halbautomatisch arbeitenden Kleberauswaschapparat (Abb. im Original) ausgewaschene Kleber wird in dem Aleurometer in hohen Backformen bei möglichst niedriger Temperatur und in möglichst kurzer Zeit ausgebacken. Die eingeschlossene Luft wirkt als Triebmittel und hält den Kleber in Bewegung. Das getrocknete Material ist porös; am lockersten bei guten Mehlen. Es wird in Stangen erhalten, aus deren Höhe man das Volumen berechnen kann. Der Kleberprüfer faßt drei Proben. Die Trocknungszeit beträgt 30 Min., während das Trocknen in flachen Schalen etwa 3 Stdn. dauert und meist unansehnliche flache Kugeln liefert.

¹⁾ Ztschrft. ges. Getreidewes. 26, 151 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 2985 (1939). — ²⁾ Laboratoriumspraxis (russ.) 14, 20 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 4124 (1939). — ³⁾ Laboratoriumspraxis (russ.), Sammelband, S. 44 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1284 (1940). — ⁴⁾ Die Mühle 76, 381 (1939). — ⁵⁾ Hersteller A. Kühn, Charlottenburg.

G. J. Mueller¹⁾ zeigt die Fortschritte in der Messung der Teigstruktur auf, die sich durch das Arbeiten mit dem Extensographen ergeben. Der Apparat ermöglicht es, die Dehnbarkeit und den Dehnwiderstand eines Teiges sofort nach der Bearbeitung und während einer längeren Ruhezeit unabhängig von subjektiven und äußeren Einflüssen zu bestimmen. Bei guten Mehlen soll während einer längeren Ruhezeit der Dehnwiderstand zunehmen; bleibt er dagegen gleich oder nimmt er sogar ab, so ergibt das betreffende Mehl unbrauchbare Backresultate. Es läßt sich auf diese Weise auch eine Kontrolle der chemischen Behandlung der Mehle u. a. durchführen.

Bei Verwendung von Leitungswasser für Mehlqualitätsprüfungen hat K. Clever²⁾ irreführende Extensogramme und Amylogramme erhalten, die bedingt waren durch den schwankenden Chlor- und Metallsalzgehalt des Wassers. Es sollte daher für diese Prüfungen nur destilliertes Wasser verwendet werden.

Durch Vergleich zwischen der Empfindlichkeitsgrenze der mechanischen Teigprüfung mit Farinograph, Extensograph und Comparator und der Backprobe stellt E. Staudt³⁾ fest, daß sich die Dehnungsproben für den Nachweis von 2, 4 und 6% zugesetzten schlechten Mehles bzw. von sehr guten Mehlen besser eignen als die Knetproben. Die Backprobe ist nicht so eindeutig und zuverlässig.

Bei der Kontrolle der Teigfestigkeit und des Knetprozesses mit dem Farinographen fand P. Pelshenke⁴⁾ bei zu kurzen Knetzeiten dichte und ungleichmäßige Krume und bei zu langen Knetzeiten unregelmäßige Poren, geringe Elastizität der Krume und längere Gärzeiten.

P. Diederich⁵⁾ braucht das Farinogramm zur Kleberweizenbeurteilung. Der Verfasser kommt unter Berücksichtigung der Stärke-Diastase-Verhältnisse im Teig bei seinen Untersuchungen mit dem Farinographen zu weitgehenden Übereinstimmungen mit dem Backversuch.

Die Gasproduktion bei der Hefegärung und ihre Bestimmung durch volumetrische und manometrische Messung behandelt S. Eisenberg⁶⁾. Die volumetrische Methode erweist sich als weitgehend abhängig von Temperatur und Luftdruck, was der Verfasser in einer mathematischen Gleichung mit entsprechendem Korrekturfaktor zum Ausdruck bringt. In einer zweiten Mitteilung zum gleichen Thema beschreibt S. Eisenberg⁷⁾ eine Apparatur mit besonderem Gärgefäß.

Der SIA.-Gärungsschreiber zur Bestimmung der Gärzeit von Backhefe im Teig besteht nach B. Drews⁸⁾ aus einer luftdicht

¹⁾ Die Mühle 76, 381 (1939). — ²⁾ Mehlprobleme 8, Nr. 2, 3 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3355 (1939). — ³⁾ VI. Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Budapest C. R. 2, 30 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 4392 (1939).

— ⁴⁾ VI. Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Budapest C. R. 2, 22 (1939); Mehl und Brot 39, 485 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 4392 (1939).

— ⁵⁾ Ztschrft. ges. Getreidewes. 27, 136 (1940); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 137 (1941). — ⁶⁾ Cereal Chemistry 17, 417 (1940); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 138 (1941).

— ⁷⁾ Cereal Chemistry 17, 430 (1940); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 138 (1941). — ⁸⁾ Ztschrft. Spiritusind. 62, 316 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 477 (1940).

abgeschlossenen Gärkammer mit einem Gasometer, in die der Teig in einer üblichen Blechform geschoben wird. Der erste Trieb bis zu einer gewissen Gärhöhe des Teiges wird hinsichtlich Zeit und gebildeter Kohlensäuremenge auf einem Diagramm aufgezeichnet. Drei Nachtriebe von je 60 Min. ermöglichen dann noch Schlüsse über die Gärfähigkeit der Hefe und des Mehles.

Eine neue Methode zur Messung des Gärvermögens und der Gasverluste im Teig wird durch C. H. Bailey¹⁾ beschrieben. Der gärende Teig aus 40 g Mehl wird in einen kleinen, am oberen Rande mehrfach durchbrochenen Kupferzylinder gebracht und dieser in ein geschlossenes Gefäß gesetzt, das in ein Wasserbad eintaucht. Das entwickelte Gas wird in einer Gasbürette aufgefangen. Um neben der Gesamtgärung auch allein den Gasverlust des Teiges zu messen, wird bei einem zweiten Versuch Kaliumhydroxyd zur Absorption des Kohlendioxyds in das verschlossene Gefäß gegeben.

Die Weizenschrotgärmethode ist von C. O. Swanson²⁾ nachgeprüft worden. Der Verfasser stellt fest, daß man die Schrot- wie auch die Mehlgärzeit verkürzen kann, und zwar durch Zusatz von Weizenkeimlingen, von Pepsin oder Cysteinmonohydrochlorid zu Mischungen aus Mehl und Kleie bzw. wasserextrahierter Kleie oder auch durch Ansäuern des Wassers, in dem die gärende Teigkugel schwimmt, mit Salzsäure. Zugabe von Kleie verlängert die Gärzeit von Weizenmehlen, gleichgültig, ob die ursprüngliche Gärzeit lang oder kurz ist, während mit Wasser extrahierte Kleie nur die Gärzeit von Weizenmehlen verlängert, deren ursprüngliche Gärzeit auch lang ist.

Die Bestimmung des Aufgehens von Mehl nimmt D. B. Lochelsson³⁾ an 20 g Mehl vor, das er mit 12 ccm Wasser und 2 g Backpulver (50 Teile Ammoniumchlorid und 80 Teile Natriumhydrogencarbonat) gut verrührt, in ein mit ätherischer Pflanzenöllösung (1 Teil Öl und 3 Teile Äther) benetztes Meßglas überführt und 15 Min. bei 140—150° hält. Die Volumveränderungen des Breies kann man darauf an der Glasskala ablesen. Gleichzeitig kann man das Wasseraufnahmevermögen des Mehles mitbestimmen.

Verfahren zur Bestimmung von *Hyoscyamus niger* in Mehl und Brot gibt O. N. Ssirotinina⁴⁾ an. 50—100 g Mehl oder Brot werden dreimal mit je 100—200 ccm 96%igem Alkohol 1½ Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und filtriert. Die vereinigten Filtrate dampft man zur Trockne ein, den Rückstand nimmt man mit 1—2 ccm destilliertem Wasser auf. Bei Brot wird dann noch mit Ammoniak versetzt, im Scheidetrichter mit Benzol extrahiert, letzteres abdestilliert und der Rückstand mit 1—2 ccm Wasser aufgenommen. Bei Einführung von

¹⁾ Cereal Chemistry 16, 665 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1439 (1940). — ²⁾ Cereal Chemistry 16, 365 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1988 (1939); vgl. hierzu diese Ztschrft. 116, 258 (1939); 121, 54 (1941). — ³⁾ Laboratoriumspraxis (russ.) 14, 18 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3758 (1939). — ⁴⁾ Problems Nutrit. (russ.) 8, 68 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1988 (1939).

2—3 Tropfen der so erhaltenen wäßrigen Lösung in das Auge eines Versuchstieres (Kaninchen, Katze, Hund) muß bei positiver Reaktion in 20—60 Min. Pupillenerweiterung eintreten. Zur chemischen Analyse dampft man ein und benetzt den Rückstand mit Wasicky-Reagens¹⁾, worauf bei Anwesenheit von *Hyoscyamus niger* Rotfärbung eintreten muß.

M. W. F. Snethlage²⁾ nimmt Zuckerbestimmungen in Brot durch Vergären mit *Saccharomyces fragilis* bzw. *Torula monosa* vor. Erstere Hefe vergärt Glucose, Fructose, Saccharose, Lactose und Galactose, nicht aber Maltose, die nach Vergärung des Brotauszuges mit dieser Hefe mit Fehlingscher Lösung bestimmt werden kann. *Torula monosa* dagegen vergärt alle Monosen, nicht aber Maltose und Lactose.

W. H. Catheart und St. V. Luber³⁾ reduzieren die Versuchsdauer bei der Quellprobe zur Ermittlung des Altbackenzustandes von Brot nach J. R. Katz⁴⁾ von 24 Stdn. auf 30 Min., indem sie anstatt eines Kolierbeutels ein 200-Maschen-Sieb verwenden und zentrifugieren anstatt langsam absitzen zu lassen.

Ein Schnellverfahren zur Untersuchung der Broteigenschaften beschreibt N. A. Iwanow⁵⁾. Durch Trocknung des ganzen Brotes bzw. bestimmter Brotausschnitte bei 135—138° bestimmt er den Wassergehalt des Brotes bzw. der Brotkrume, durch Messung der Wasserverdrängung das spezifische Gewicht und durch Titration mit 0,1 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein den Säuregrad der Brotkrume. Aus einer graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse werden Rückschlüsse auf die Arbeitsweise der einzelnen Bäcker gezogen.

An Hand einer Abhandlung über Analyse und Beurteilung von Diabetikergebäcken beschreiben A. Rotsch und U. Hanke⁶⁾ als Ergänzung zu den vorher angegebenen Methoden einige der gebräuchlichsten Kohlenhydratbestimmungen. Diabetikerbrot soll nur 30% und Diabetikertrockengebäck nur 40% Kohlenhydrate enthalten. Zur Bestimmung der gesamten zuckerbildenden Substanzen werden 3 g Substanz mit 200 ccm Wasser und 16 ccm 25%iger Salzsäure 3 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird auf 300 ccm aufgefüllt und filtriert. In 25 ccm des Filtrats bestimmt man nach Allihn-Meißl mittels der Permanganattitration von G. Bertrand⁷⁾ die Glucose. Die gefundene Glucosemenge multipliziert man mit 0,9. Die Stärke bestimmen die Verfasser nach der Methode von C. Baumann und J. Großfeld⁸⁾. 5 g Substanz werden mit 50 ccm 1,124%iger Salzsäure 15 Min. lang im siedenden Wasserbad erhitzt; dann wird rasch abgekühlt und mit 20 ccm 25%iger Salzsäure und 5 ccm einer Natriumphosphorwolframatlösung (120 g Dinatriumphosphat und 200 g Natriumwolframat im Liter) versetzt. Nach

¹⁾ R. Wasicky, diese Ztschrft. 54, 393, 394 (1915). — ²⁾ Chem. Weekbl. 37, 16 (1940); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1588 (1940). — ³⁾ Cereal Chemistry 16, 430 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1195 (1939). — ⁴⁾ J. Großfeld, Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel, S. 221 (1927). — ⁵⁾ Problems Nutrit. (russ.) 7, 198 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1988 (1939). — ⁶⁾ Mühlenlaboratorium 9, 97 (1939). — ⁷⁾ Vgl. diese Ztschrft. 54, 69 (1915); 56, 197 (1917). — ⁸⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 33, 97 (1917).

dem Auffüllen auf 100 *ccm* und Filtrieren wird polarisiert. Drehungswinkel = α . Außerdem werden 10 *g* (bzw. 5 *g* bei stark quellendem Material) Substanz mit 75 *ccm* destilliertem Wasser $\frac{1}{4}$ —1 Stde. digeriert, mit 5 *ccm* 10%iger Tanninlösung und 5 *ccm* Bleiessig unter Umschütteln versetzt und mit gesättigter Natriumsulfatlösung auf 100 *ccm* aufgefüllt. Nach dem Filtrieren erhitzt man 50 *ccm* Filtrat mit 3 *ccm* 25%iger Salzsäure 15 Min. im Wasserbad, klärt mit 20 *ccm* 25%iger Salzsäure und 5 *ccm* Natriumphosphorwolframatlösung und polarisiert nach dem Auffüllen auf 100 *ccm* und Filtrieren ebenfalls. Drehungswinkel = β . Die Berechnungsformel $(\alpha - \beta) \times 5,444$ ergibt den Stärkegehalt. Bei Verwendung von 5 *g* statt 10 *g* Substanz muß es $(\alpha - 2\beta) \times 5,444$ heißen.

Zur Wasserbestimmung in Brot zieht Th. v. Fellenberg¹⁾ die Trockenschrankmethode der Destillationsmethode mit Xylol oder Petroläther vor. Er legt besonderen Wert auf die Probenahme. Bei Rundbroten wird ein Sektor verwendet. Bei länglichen Broten werden eine Schnitte von etwa 50 *g* und die Hälfte eines Knustes (Anschnitts), jedes für sich, gewogen, 12 Stdn. bei 60° vorgetrocknet, jedes für sich in einer Lintnersehen Schrotmühle quantitativ vermahlen und bis zum konstanten Gewicht bei 105° getrocknet. Die Trockensubstanz beträgt dann:

$$\frac{B - 4K}{B} \cdot \frac{100 \cdot s}{S} + \frac{4K}{B} \cdot \frac{100K}{K},$$

wobei B das Gewicht des Brotes, K das Gewicht des halben Knustes (etwa 50 *g*), S das Gewicht der Schnitte (etwa 50 *g*), k das Trockengewicht des halben Knustes und s das Trockengewicht der Schnitte bedeutet. Durch Verwendung von aliquoten Teilen des gepulverten, vorgetrockneten Materials zur Fertigtrocknung werden die Trocknungszeiten verkürzt.

Zur Bestimmung des Kochwasserrückstandes kocht F. Muntoni²⁾ 50 *g* Teigwaren in 500 *ccm* Wasser unter Zusatz von 2,5 *g* Kochsalz.

Hanna Schmidt.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. L. Hänel.

Literatur. R. Lüde, Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen. VIII, 216 Seiten mit 62 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis brosch. RM. 14.—.

Das vorliegende Buch ist als Band 47 der von B. Rassow herausgegebenen Technischen Fortschrittsberichte (Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen) erschienen. Es behandelt nach einem einführenden Abschnitt, der allgemeine Angaben über die Gewinnung von pflanzlichen und tierischen Fetten und fetten Ölen bringt, in einem größeren Kapitel die pflanzlichen Fette und fetten Öle, in dem die zur Zeit gebrauchten Apparate und Verfahren besprochen werden.

¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 32, 73 (1941). — ²⁾ Annali Chim. appl. 30, 460 (1940); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 2056 (1941).

Dann folgen kleinere Kapitel über Ölmühlenschädlinge und ihre Bekämpfung, ausgewählte Beispiele aus der Saatenverarbeitung und ein besonders wichtiges Kapitel über die Betriebskontrolle, die sich sowohl auf die Rohstoffe als auch auf die Zwischenerzeugnisse und die Fertigerzeugnisse erstreckt. In weiteren Kapiteln werden die tierischen Fette und Öle, die Tierkörperverwertung und die Spülwasserfette erörtert. Zeitgemäße Ausführungen über Werkstoffe und Korrosionsschutz und eine zusammenfassende Schlußbetrachtung bilden den Abschluß des Textes, an den sich eine Tabelle der Kennzahlen wichtiger Rohstoffe und deren Erzeugnisse, ferner eine Zusammenstellung des berücksichtigten Schrifttums sowie Namen- und Sachverzeichnis anreihen. Für den analytisch tätigen Chemiker sind die Angaben über die Betriebskontrolle besonders wertvoll. Das Buch kann jedem Fachgenossen empfohlen werden, der sich über die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen unterrichten will.

H. Köhle, ABC des Chemielaborwerkers. Zweite ergänzte Auflage. VIII, 276 Seiten mit 91 Abbildungen. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1943. Preis geb. RM. 5.20.

Der im Jahre 1942 erschienenen ersten Auflage¹⁾ ist die zweite in etwa Jahresfrist gefolgt, ein Zeichen dafür, daß das Buch in den Kreisen der Chemielaborwerker lebhaften Anklang gefunden hat. Da, wie der Verfasser im Vorwort zur zweiten Auflage mitteilt, die alphabetische Anordnung des Stoffes sich bewährt hat und beibehalten worden ist, unterscheidet sich die neue Auflage von ihrer Vorgängerin nur durch einige Ergänzungen und Verbesserungen; das bei der Besprechung der ersten Auflage ausgesprochene günstige Urteil¹⁾ bleibt auch für die zweite Auflage bestehen.

R. Fresenius.

Lacke, Anstrichstoffe. In einem Beitrag zur Prüfung von Nitrocelluloselackfilmen beschreibt Hans Wolff²⁾ die Ergebnisse von Messungen mit dem Rumpometer, bei denen die Filme nicht einer ständig zunehmenden Zugkraft unterworfen waren, sondern die letztere konstant gehalten wurde. Die graphische Wiedergabe der Dehnung mittels des Kymographen ergab im Bereich der elastischen Dehnung eine Parallele zur Abscissenachse. Wird die Belastung stets um den gleichen Betrag erhöht, so zeigen auch die resultierenden Parallelen stets den gleichen Abstand voneinander. Nach Überschreitung der Elastizitätsgrenzen wird der Abstand zwischen den Parallelen etwas größer; außerdem entwickeln die Geraden, wenn die Zugkraft konstant bleibt, eine Neigung gegen die Abscisse. Die Dehnung nimmt bis zu einem bestimmten Wert zu, so daß die End- oder Reißdehnung von der angewendeten Belastung abhängig ist. Weiterhin zeigte sich, daß die Dehnungsgeschwindigkeit mit zunehmender Zugkraft rascher ansteigt, als der Proportionalität entspricht. Es wurde die empirische Beziehung: $\log Q (P - P_1) = \text{konst.}$ abgeleitet; in dieser Beziehung bedeuten Q die Dehnungsgeschwindigkeit in Prozent je Minute, P die Zugkraft in Kilogramm je Quadratmillimeter

¹⁾ Vgl. diese Ztschrift. 124, 138 (1942). — ²⁾ Paint Varnish Product. Manager 19, 40, 70 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1390 (1939).

und P_1 diejenige Zugkraft, die eine Dehnungsgeschwindigkeit von 1% je Minute bewirkt. Im plastischen Dehnungsbereich kann man von einem Fließen des Lackfilmes sprechen und diesem einen gewissen Viscositätsgrad zuschreiben.

In einem weiteren Beitrag über die Prüfung und die Untersuchung von Nitrocelluloselackfilmen zeigt der gleiche Verfasser¹⁾ empirische Beziehungen für diejenigen Fälle auf, in denen die Filme bei konstanter Zugkraft keine gleichförmige Dehnungsgeschwindigkeit zeigen, sondern die Dehnungsgeschwindigkeit allmählich absinkt. Die im vorausgehenden aufgezeigten Beziehungen zwischen Dehnungsgeschwindigkeit und Zugkraft bei konstanter Dehnungsgeschwindigkeit können unter gewissen Voraussetzungen näherungsweise auch auf die Fälle nicht konstanter Dehnungsgeschwindigkeit übertragen werden. Ferner wird gezeigt, daß sich das elastische und das plastische Verhalten von Nitrocelluloselackfilmen durch 3 oder 4 Werte ausreichend kennzeichnen lassen. Bei gleichem Weichmachergehalt lassen sich aus diesen Werten auch Rückschlüsse auf die Lösefähigkeit der Weichmacher für Nitrocellulose ziehen.

Die Bestimmung der Dehnbarkeit von Anstrichen mit der Erichsen-Maschine hat nach Untersuchungen von A. Franceson und R. Haug²⁾ gegenüber den Dehnungsprüfungen mit dem bekannten Apparat von Schopper oder mit dem im vorausgehenden genannten Rumpometer den Vorteil, daß bei ihr der Film den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend auf seiner Unterlage geprüft wird. Da die Prüfung nach A. M. Erichsen eine komplizierte, rechnerisch schwer erfaßbare Kuppenform liefert, wurde versucht, diese und damit die Dehnung des Filmes durch direktes Ausmessen der getieften Fläche zu erfassen.

Zur Durchführung der Messungen werden zehn je 1 mm starke Erichsen-Tiefzieh-Bleche mit konzentrischen Kreisen von 2—14 mm Radius versehen; der Abstand zweier benachbarter Kreise beträgt jeweils 1 mm. Durch den gemeinsamen Mittelpunkt der Kreise legt man ein bis zum äußersten Kreis reichendes Fadenkreuz. Die 10 Bleche werden nun so getieft, daß der Achsenkreuz-Schnittpunkt mit dem Mittelpunkt der tiefenden Kugel zusammenfällt. Der niedrigste Tiefungsgrad (Blech 1) beträgt 1 mm und wurde fortlaufend (Blech 9) auf 9 mm erhöht; Blech 10 konnte nur 9,9 mm getieft werden.

Zur genauen Abmessung der Kuppen der getieften Bleche wird für die Koordinatenbestimmung in der Blechebene ein Meßmikroskop von Zeiss und zur Bestimmung der Koordinaten senkrecht zur Blechebene ein Mikrometer von Zeiss verwendet. Die erhaltenen Koordinatenwerte für die einzelnen Meßpunkte jedes Kreises ergeben, graphisch dargestellt, die Schnitte durch die einzelnen Bleche.

Aus dem Diagramm geht hervor, daß die Dehnung auf der Tiefungskuppe örtlich sehr verschieden ist; in der Mitte der Kuppe und auf der

¹⁾ Hans Wolff, Paint Varnish Product. Manager 19, 248 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 4108 (1939). — ²⁾ Farben-Chemiker 11, 245 (1940).

stark geneigten Kuppenoberfläche ist sie besonders groß. Auch das Verhältnis der „Radialdehnung“ (strahlenförmig vom Mittelpunkt ausgehend) zur „Tangentialdehnung“ (senkrecht zur Radialdehnung verlaufend) nimmt örtlich bedingte und von dem jeweiligen Tiefungswert abhängige, sehr unterschiedliche Dehnungswerte an. Zur Berechnung der Radialdehnung wird der Abstand zweier benachbarter, konzentrischer Kreise vor (l_0) und nach (l_x) der Tiefung gemessen. Die prozentuale Radialdehnung errechnet sich dann nach der Formel:

$$\varepsilon_r = \frac{(l_x - l_0) \cdot 100}{l_0}$$

Zur Berechnung der Tangentialdehnung muß der Umfang jedes Kreises vor ($2 \pi r_0$) und nach ($2 \pi r_x$) der Tiefung ermittelt werden. Die prozentuale Tangentialdehnung ergibt sich aus der Formel:

$$\varepsilon_t = \frac{(2 \pi r_x - 2 \pi r_0) \cdot 100}{2 \pi r_0} = \frac{(r_x - r_0) \cdot 100}{r_0}$$

Die errechneten Dehnungswerte sind in Tabellen angegeben; sie zeigen, daß die Dehnungen je nach der Zone äußerst stark schwanken. In der Praxis interessieren besonders die Maximalwerte, denn ein Anstrich wird dann reißen, wenn der bei der betreffenden Tiefung vorhandene Dehnungsmaximalwert die vom Anstrich gerade noch ausgehaltene Dehnung überschreitet.

Die berechneten Dehnungswerte haben nur unter der Voraussetzung für Anstriche Gültigkeit, daß die mit der Erichsen-Maschine zu prüfenden Anstriche eine genügende Haftfestigkeit besitzen, da sie anderenfalls bei fortschreitender Tiefung auf der Unterlage gleiten und somit imstande wären, eine höhere Tiefung mitzumachen als ihrer Dehnbarkeit entspricht. Zur Bestimmung der Dehnbarkeit solcher Lacke sind dann nicht die örtlichen Werte, sondern Durchschnittswerte aus der Summe aller Zonen als „Gesamtdehnung“ heranzuziehen.

Die radiale Gesamtdehnung erhält man, indem man in der oben angeführten Formel der Radialdehnung für l_x die Länge der radial über die Kuppenoberfläche gelegten Strecke und für l_0 die dazugehörige Projektion auf die Flächenebene einsetzt. Die bei geringer Haftfestigkeit tatsächlich auf den Anstrich einwirkende Beanspruchung in tangentialer Richtung ist gleichfalls kleiner als die Maximalwerte der Tangentialdehnung. Eine zahlenmäßige Angabe ist aber nicht möglich, da sich eine Berechnung dieser Werte nicht durchführen läßt.

Die Untersuchungen geben eine Erklärung für verschiedene bei der Erichsen-Tiefung beobachtete Erscheinungen: 1. Spröde Lacke reißen zuerst in der Kuppenmitte, da hier die Verformung am größten ist. 2. Mittelmäßig dehnbare Lacküberzüge, die bei einer Tiefung von etwa 4 mm reißen, zeigen von der Kuppenmitte ausgehende wabenförmige Rißfiguren. 3. Elastische Lacke, die erst bei einer Tiefung von 8 mm reißen, sind durch einen ringförmigen Riß in halber Kuppenhöhe gekennzeichnet. 4. Bei schlechter Haftung löst sich die Lackschicht zuerst in der Kuppenmitte vom Untergrund und verursacht strahlenförmige Risse.

Je. Ja. Goldenstein und N. K. Abarinowa¹⁾ beschreiben eine Methode zur Härtebestimmung von Lackfarbenfilmen, die darauf beruht, daß man die Höhe des Abspringens einer Kugel mißt. Man benutzt eine Fallkugel aus Stahl und läßt sie von einer bestimmten Höhe senkrecht auf die horizontale Fläche des Lackfilmes auf-fallen. Da die Höhe des Zurückpralles außer von der Zusammensetzung und dem Alter des Filmes noch von der Dicke des Filmes und der Dicke der Unterlage sowie vom Durchmesser der Kugel abhängt, müssen bei Vergleichen auch diese Faktoren berücksichtigt werden. Die Genauigkeit der Methode ist ebenso groß wie die der Pendelmethode; der Zeitaufwand für eine Bestimmung nach der Kugelabspringmethode ist aber bedeutend geringer.

Zur Bestimmung der Durchlässigkeit von organischen Überzügen für Feuchtigkeit schlägt H. F. Payne²⁾ die Anwendung von Glasgeweben als Trägermaterial vor. Der New York Paint and Varnish Production Club³⁾ hat eine Methode veröffentlicht, die zur Untersuchung von organischen Überzügen auf ihre Durchlässigkeit dient. Die zu prüfenden Überzüge werden auf ein pergamentiertes Papier, das unter dem Namen „Patapar“ im Handel ist, aufgebracht. Versuche zeigten, daß „Patapar“ beim Erhitzen etwas Wasser verliert und dieses beim Liegen an der Luft wieder aufnimmt. Die Ergebnisse der Messungen nach dem Verfahren des New York Paint and Varnish Production Club sind dadurch nur bedingt brauchbar. Bei der Untersuchung von biegsamen, an der Luft trocknenden Überzügen werden mit „Patapar“ ausgezeichnete Ergebnisse erhalten, da hierbei die Wasseraufnahme bzw. der Wasserverlust nicht in Erscheinung tritt. Weniger gut sind die Resultate bei der Prüfung spröder Filme; schlechte Meßergebnisse liefern aufge-brannte Überzüge, da hier die genannte Fehlerquelle sich voll auswirken kann.

Um die Methode des New York Paint and Varnish Production Club sicherer zu gestalten, wurde untersucht, inwieweit ein Glasgewebe als Ersatz für „Patapar“ verwendet werden kann. Die Untersuchung von vier lufttrocknenden Filmen ergab bei der Verwendung von „Pata-par“ und von Glasgeweben als Träger völlig übereinstimmende Ergeb-nisse, solange das „Patapar“ nur auf der einen Seite mit dem Überzug versehen wurde; bei der Verwendung von Glasgewebe kann der organische Überzug auf beiden Seiten aufgetragen werden, ohne daß eine Änderung der Meßergebnisse erfolgt. An Aufbrennlacken vorgenommene Permea-bilitätsmessungen führten zu gut übereinstimmenden Ergebnissen, so daß die Verwendung von Glasgeweben als Träger auch ein brauchbares Ver-fahren zur Feststellung der besten Brennmethode ist.

Zur Messung der Wasseradsorption von Filmen werden gläserne Objektträger als Unterlage verwendet. Es zeigte sich, daß der Gebrauch

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 8, 1143 (1939); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 1097. (1941). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 11, 453 (1939). — ³⁾ Americ. Paint Varnish Mfgs. Assoc., Circ. 546 (1937).

von Glasgeweben als Filmträger vor der Standardmethode einige Vorzüge besitzt. Auch die Absorptionsmethode ist zur Bestimmung des besten Aufbrennverfahrens für Lacke geeignet, und zwar können für die Messungen statt Wasser auch andere Flüssigkeiten verwendet werden.

Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Ölfarbanstrichen hat Helena Kafińska-Chmielecka¹⁾ vorgenommen. In Anlehnung an die Methode von H. A. Gardner²⁾ wird ein neues etwas vereinfachtes Verfahren entwickelt. Für seine Durchführung wird der mit der Spritzpistole in doppelter Schicht von 0,05—0,085 mm aufgetragene, bei 15—25° und 67—77% relativer Luftfeuchtigkeit innerhalb von 2 Tagen getrocknete Anstrichfilm mit Paraffin als Dichtungs- und Befestigungsmittel auf einem mit Wasser und Watte beschickten Gefäß als Deckel angebracht. Nach 1, 3 und 6 Tagen wird das Gewicht des Gefäßes mit der Wasserfüllung und dem Anstrichfilm bestimmt. Die Feuchtigkeitsdurchlässigkeit wird als „Durchlässigkeitszahl“ angegeben; sie ist charakterisiert durch diejenige Wassermenge in Milligrammen, die innerhalb 24 Stdn. durch 1 qcm der Anstrichfilmoberfläche durchtritt.

Über die elektrographische Methode und ihre Anwendung zur Prüfung von Lacküberzügen berichten A. Glazunov und L. Jenicek³⁾. Von den verschiedenen Methoden zur Prüfung von Metallüberzügen, die das Grundmetall vor dem Zutritt des korrodierenden Mediums abschließen, ergeben beim Übertragen auf nichtmetallische Überzüge nur das Verfahren der anodischen Auflösung und die Methode des kathodischen Niederschlagens zuverlässige Ergebnisse.

Für die elektrographische Methode dient als Kathode ein mit dem Elektrolyten nicht reagierendes Metallblech, auf das zunächst als Zwischenlage ein mit Natriumsulfatlösung getränktes Filtrierpapier zur Erhöhung der Leitfähigkeit gelegt wird. Auf dieses kommt das besonders präparierte Reaktionspapier und darauf endlich der zu untersuchende, als Anode geschaltete Prüfling. Als Stromquelle dient eine Taschenlampenbatterie. Nur wenn die Schutzschicht verletzt ist, rufen die Ionen des Grundmetalls in wenigen Sekunden spezifische Farbflecke auf dem imprägnierten Papier hervor, deren Lage den verletzten Stellen entspricht. Die Versuche wurden mit einem auf mechanischem Weg leicht verletzten hochqualifizierten Kombinationslack auf Eisenblech durchgeführt. Die elektrographische Prüfmethode für Lacküberzüge eignet sich zur Beurteilung der Dichtigkeit von Anstrichen und ermöglicht vor allem eine besonders einwandfreie Kontrolle von aufgespritzten Lacküberzügen, die bekanntlich erheblich schwerer haften als durch Tauchen oder Streichen aufgebrachte Lackschichten. Weiterhin wird die Qualitätsprüfung von Lacken ermöglicht, bei denen die in der letzten Phase des Trocknens entstehenden Poren nicht vollkommen geschlossen werden. Ebenso kann der Ablauf der natürlichen Alterung verfolgt werden.

¹⁾ Przemysl. Chem. 22, 395 (1938); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 792 (1940). — ²⁾ Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes Lacquers and Colors, 6. Aufl. (1933). — ³⁾ Korrosion u. Metallschutz 16, 341 (1940).

Die elektrographische Methode ist nicht nur ein Fehlerprüfverfahren, sondern darüber hinaus eine topographische Prüfung. Sie gibt in der kurzen Zeit von einigen Sekunden ein der Wirklichkeit genau entsprechendes Bild über die Verteilung der feinsten Fehler des geprüften Überzuges.

Über die messende Anstrichprüfung, insbesondere über den Abplatzgrad von Lacküberzügen und seine Messung, hat W. Ehrenberg¹⁾ eine Untersuchung angestellt. Bedauert wird, daß die zahlenmäßige Erfassung der Eigenschaften von Anstrichmitteln nicht das technische Niveau anderer Werkstoffprüfungen erreicht hat. Für die Ausarbeitung technischer Anstrichprüfungen muß in erster Linie gefordert werden, daß die Beanspruchungsbedingungen einzig vom Verwendungszweck bestimmt werden und daß die Messung der maßgeblichen Eigenschaften und ihrer Veränderung sich diesen Bedingungen anpaßt. Vor allem sind die Lacke stets auf derjenigen Unterlage zu prüfen, für die sie gedacht sind, da z. B. Flugzeuglacke nach der Bewitterung oder nach Aufenthalt in der Salzwasser-Sprühkammer auf Elektronunterlage eine weit stärkere Abplatzung als auf Dural- oder Siluminunterlage zeigen. Ferner ist festzustellen, welchen physikalisch definierten Größen die maßgeblichen Eigenschaften entsprechen. Außerdem muß für Betriebsmethoden geringer technischer Aufwand und einfache Durchführung verlangt werden.

Die wichtigste Eigenschaft von Anstrichmitteln ist ihr Bedeckungsgrad bzw. die mit der Stärke der Beanspruchung wachsende Abplatzung, wobei zwischen regelloser Verteilung der Abplatzstellen, bevorzugter Randabplatzung und Blasenbildung zu unterscheiden ist. Da die bestehende Möglichkeit der flächenmäßigen Auswertung, d. h. die Ausdehnung der auf Blasen bzw. abgeplatzte Stellen entfallenden Maschen eines auf die Probe gelegten Gitters, zu zeitraubend ist, wird die streckenmäßige Auswertung vorgenommen, indem man einen Maßstab in an sich beliebiger Richtung auf die Lackprobe auflegt und den Anteil an der Gesamtstrecke, der auf abgeplatzte Stellen entfällt, bestimmt. Zwischen dieser dimensionslosen Zahl, die mit L_A/L bezeichnet wird, und dem flächenmäßigen Anteil der abgeplatzten Stellen F_A/F besteht bei regelloser Verteilung die Beziehung:

$$(L_A/L)^2 = F_A/F.$$

Um einen möglichst guten Mittelwert zu erzielen und den kantenunabhängigen Abplatzgrad zu erfahren, empfiehlt es sich, bei rechteckigen Proben die Summe der Diagonalen von Ober- und Unterseite als Gesamtstrecke zu nehmen. Bei der Bestimmung der Randabplatzung ist die Kantensumme der Ober- und Unterseite die natürliche Streckeneinheit.

Die Bestimmung der korrosionsschützenden Eigenschaften von Farb- und Lacküberzügen nehmen B. W. Bak und I. M. Gerschanok²⁾ mit Hilfe einer angreifenden Flüssigkeit vor, die aus einer 0,05 n-Kaliumpersulfatlösung und einer 0,15 n-Ammonium-

¹⁾ Farbe u. Lack 1940, S. 391. — ²⁾ Journ. Chim. appl. (russ.) 12, 1073 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 472 (1940).

rhodanidlösung besteht. Man taucht die Lackfilmproben 24 Stdn. lang in die Korrosionsflüssigkeit ein und ermittelt dann die durch den Lackfarbenfilm durchgedrungenen und in der angreifenden Flüssigkeit enthaltenen Metall-Ionen. Die Konzentration der letzteren wird mittels eines Photocolorimeters mit einer Genauigkeit von bis zu $1 \cdot 10^{-6} g$ je Kubikzentimeter ermittelt und entspricht selbst bei eisenhaltigen Farben auf Eisen sowohl der Schutzwirkung, als auch dem jeweiligen Zustand von Lackfarbenanstrich und Metall nach der Korrosionsprüfung.

Eine Methode zur Bestimmung der Deckfähigkeit von Anstrichstoffen auf elektrischem Weg hat P. Prill¹⁾ entwickelt. Der Begriff Deckfähigkeit wird gleich Undurchlässigkeit gesetzt. Die neue Methode beruht darauf, daß man mittels des Widerstandes, den ein elektrischer Strom von geringer oder mittlerer Spannung durch den Anstrich erfährt, den Grad der Porosität eines Farbfilms feststellt. Zur Ausführung der Bestimmung schaltet man die mit dem zu prüfenden Anstrich versehenen Eisenplatten in einem rechtwinkligen Glasrog von $4 \times 6,7 \times 6,2 cm$ als Kathode gegen eine Platinanode und legt an die Elektroden verschiedene Gleichspannungen. Für die Probeplatten mit den Ausmaßen $3 \times 7 cm$ gilt als Vorschrift, daß sie beiderseitig gestrichen sind, paraffinierte Ränder besitzen und gleichmäßig tief in den Elektrolyten eintauchen. Die Messungen erfolgten bei Spannungen von 4, 12 und 72 Volt. Untersucht wurden verschiedene Farben, die ammoniakbeladene Aktivkohle neben verschiedenen anderen Zusatzpigmenten enthielten. Auch der Einfluß der Filmquellung auf die Durchlässigkeit wurde in die Untersuchungen einbezogen. Als Vergleichsanstriche dienten solche aus Bleimennige- und Bleiweißfarbe. Die Aktivkohlefarben zeigten geringere Porosität als die Bleimennige- und Bleiweißfarben. Nach vorhergehender Quellung trat dieser Unterschied noch deutlicher hervor. Das Verfahren ist auf Anstrichmittel mit gut leitenden Pigmenten wie z. B. Aluminiumbrunze nicht anwendbar.

Zur Analyse von Phthalatharzen und Phthalatharzlacken empfehlen A. Glazunov und L. Jenicek²⁾ die Abtrennung der Phthalsäure von den in modifizierten Phthalatharzen gleichzeitig anwesenden Fett- und natürlichen Harzsäuren auf Grund der Unlöslichkeit der Säuren in einer warmen, angesäuerten, mit wenig Alkohol versetzten, wäßrigen Lösung und deren Extraktion mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Die Phthalsäure kann anschließend aus der Lösung, nach vorherigem Vertreiben des Alkohols, mit Äther ausgezogen werden.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Fettsäure zu Phthalsäure werden 5 g Harz oder 10 g Lack mit 50 ccm alkoholischer 2 n-Kalilauge und 50 ccm Benzol 1 Stde. lang bei Siedetemperatur in einem Kolben am Rückflußkühler verseift. Der Kolbeninhalt wird in einen Scheidetrichter gebracht, mit 50 ccm Wasser versetzt und geschüttelt. Die Benzolschicht soll farblos sein. Ist sie noch gelb gefärbt, so muß die Verseifung wiederholt werden. Die wäßrige Schicht wird in einen

¹⁾ Korrosion u. Metallschutz 15, 196 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1389 (1939). — ²⁾ Farbe u. Lack 1940, S. 435.

zweiten Scheidetrichter abgelassen, mit warmem Wasser auf 200 *ccm* verdünnt, mit 5 n-Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und dann zweimal mit je 20 *ccm* Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die vereinigten Auszüge wäscht man mit Wasser, führt sie in ein gewogenes Wägegias über, dunstet das Lösungsmittel ab und trocknet bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz. Die Auswage gibt den Gehalt an Fettsäuren an.

Die saure, wäßrige Lösung wird mit dem Waschwasser vereinigt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, auf 20 *ccm* eingeeengt, in einen Scheidetrichter übergeführt, auf 100 *ccm* verdünnt, angesäuert und mit Kochsalz übersättigt. Man läßt 1 Stde. ruhig stehen, extrahiert dann mit Äther, dunstet den ätherischen Extrakt in einem gewogenen Wägegias ein und trocknet wiederum bis zur Gewichtskonstanz. Die Auswage gibt den Gehalt an Phthalsäure an.

Bei Anwesenheit von trocknenden oder nichttrocknenden Ölen erfolgt die Abtrennung von Fett- und Harzsäuren in der gleichen Weise. Die letzteren trennt man nach folgendem Verfahren: Die Lösung der Säuren wird eingedunstet, mit 20 *ccm* Alkohol und einer Mischung aus 16 *ccm* Alkohol und 4 *ccm* Schwefelsäure versetzt, 5 Min. unter Rückfluß erhitzt und in einem Scheidetrichter mit 100 *ccm* Äther und 100 *ccm* einer 7%igen Kochsalzlösung kräftig geschüttelt. Die ätherische Schicht wird mindestens zweimal mit je 100 *ccm* 0,2 n-Kalilauge und 10 *ccm* Alkohol geschüttelt. Die wäßrige, alkalische Schicht führt man in einen anderen Scheidetrichter über. Den ätherischen Extrakt, der die Fettsäuren als Methylester enthält, wäscht man mit 20 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 0,2 n-Kalilauge. Die Waschflüssigkeit vereinigt man mit dem alkalischen Extrakt in dem anderen Scheidetrichter. Zur Isolierung der natürlichen Harzsäuren säuert man den alkalischen Extrakt mit 5 n-Schwefelsäure oder Salzsäure an und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung, welche die Fettsäuren enthält, befreit man vom Äther, erwärmt den Rückstand mit 50 *ccm* 2 n-alkoholischer Kalilauge 1 Stde. unter Rückfluß und bringt die erhaltene Lösung in einen Scheidetrichter. Durch Ansäuern, Extrahieren mit Äther, Trocknen und Verdampfen des letzteren erhält man die Fettsäuren.

Über die Analyse einer grünen Standölfarbe berichtet C. P. A. Kappelmeier¹⁾. Bei der quantitativen Untersuchung einer alt-holländischen, grünen Standölfarbe, die aus Standöl, etwas synthetischem Harz oder Naturharz, Terpentinöl, Trockenstoff, Chromgrün und Bremerblau zusammengesetzt war, ergaben sich beim Trennen der Pigmente von Bindemittel und Lösungsmittel durch Zentrifugieren mit Äther Schwierigkeiten, da ein Teil der Farbstoffe im Äther kolloidal gelöst blieb. Zur quantitativen Abscheidung der Pigmente wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: 10 g der Farbe versetzt man vor dem Zentrifugieren mit 2—5 *ccm* 100%iger Ameisensäure und schüttelt die klaren ätherischen Auszüge, die Bindemittel, Lösungsmittel und Ameisensäure enthalten,

¹⁾ Verfkroniek 13, 215 (1940); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 1096 (1941).

zur Entfernung der letzteren so lange mit einer wäßrigen Calciumcarbonatpaste, bis die wäßrige Schicht neutrale Reaktion zeigt.

Zur Trennung des Kupfers (Bremerblau) von Blei, Chrom und Eisen wird das abgetrennte Pigmentgemisch so lange mäßig erwärmt, bis die Ameisensäure zersetzt ist und sich keine grüngefärbten Pigmentteilchen mehr vorfinden. Nach dem Abkühlen werden 0,5 g des Rückstandes mit 20 ccm konz. Salzsäure und einer kleinen Menge festem Kaliumchlorat gekocht. Die erhaltene saure Lösung wird zur Trockne eingedampft und das Gemisch der Chloride in heißem Wasser gelöst. Man übersättigt die wäßrige Lösung mit Ammoniak, fügt 15 ccm 4 n-Ammoniumcarbonatlösung hinzu und kocht erneut. Das Kupfer bleibt dabei in Lösung und kann nach dem Filtrieren jodometrisch bestimmt werden, während basische Carbonate und Hydroxyde von Blei, dreiwertigem Chrom und Eisen ausfallen. Der Gehalt an nichtflüchtigen Bindemitteln und flüchtigen Lösungsmitteln wird mittels Wasserdampfdestillation bestimmt.

Viscositätsmessungen an Leinölstandölen bei großen und kleinen Schergeschwindigkeiten hat F. Wachholtz¹⁾ ausgeführt. Als Viscosimeter wurde das vor kurzem entwickelte Bandviscosimeter²⁾ verwendet, das den Vorteil bietet, hohe Schergeschwindigkeiten zuzulassen. Untersucht wurden Leinölstandöle verschiedener Dicke und verschiedener Herstellungsart. Bei einigen Ölen wurde außer dem Bandviscosimeter noch das Gerät von Bingham-Murray³⁾ gebraucht, das ermöglicht, mit einer einzigen Messung zu erkennen, ob eine Flüssigkeit echt oder unecht ist.

Die Untersuchungen zeigten, daß alle geprüften Standöle Strukturviscosität besitzen: Sie erscheinen bei großen Schergeschwindigkeiten dünner als bei kleinen Schergeschwindigkeiten. Die Unterschiede in den Schergeschwindigkeiten zwischen den Versuchen mit dem Bandviscosimeter und der Capillare betragen 2—4 Zehnerpotenzen.

Die Fließanomalie wächst mit der Inhomogenität der Öle. Ein aus höher- und niedrigerviscosem Öl durch Mischen bereitetes Standöl zeigt also eine steiler abfallende Viscositätskurve als ein ungemischtes Standöl von ungefähr der gleichen Viscosität. Bei hochviscosen Ölen ist die Fließanomalie besonders ausgeprägt. Sie nimmt mit zunehmender Meßtemperatur ab. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten fließen selbst hochviscose Standöle normal.

Zur Frage der Eignungsprüfung von Poliermitteln hat W. König⁴⁾ eine Untersuchung angestellt. Die Güte von Poliermitteln ist durch zwei Faktoren bestimmt, und zwar durch die optische Qualität der mit dem Poliermittel behandelten Flächen und durch den Wirkungsgrad des untersuchten Materials. Die optische Qualität wird durch die „Glanz Zahl“ des Lackfilmes ausgedrückt. Zu ihrer Be-

¹⁾ Fette u. Seifen 48, 423 (1941). — ²⁾ F. Wachholtz und W. K. Asbeck, Kolloid-Ztschrft. 93, 280 (1940) u. 94, 66 (1941); F. Wachholtz, Chem. Fabrik 14, 155 (1941). — ³⁾ G. W. Scott Blair, Einführung in die technische Fließkunde, S. 49 (1940). — ⁴⁾ Farben-Ztg. 44, 791 u. 817 (1939).

stimmung kann man die für Glanzmessungen üblichen Photometer oder photoelektrischen Spezialgeräte benutzen. Der Wirkungsgrad wird ausgedrückt durch diejenige Arbeit, die geleistet werden muß, um mit dem gegebenen Poliermittel eine Fläche bestimmter Glanzgüte zu erzielen. Diese Arbeit wird auf den Flächeninhalt des Lackfilmes bezogen und „spezifischer Arbeitsaufwand“ genannt. Es wurde eine Methode entwickelt, mittels derer Versuchslackierungen auf Blechtafeln oder Glasscheiben in einem besonderen Apparat unter bestimmten Bedingungen poliert werden.

Während des Poliervorganges wird die dabei aufgewendete Arbeit durch eine besondere Vorrichtung fortlaufend gemessen. Anschließend wird der Glanz der polierten Versuchslackierungen mit einem photoelektrischen Glanzmesser ermittelt. Das Prüfgerät besteht im wesentlichen aus einer Polierscheibe mit dem dazugehörigen Antriebsmechanismus, einer um die Achse der Polierscheibe drehbar angeordneten Haltevorrichtung und einer als Kraftmesser dienenden Zugfeder mit einem Meßbereich bis 1 kg, sowie einer Schreibtrommel. Die Polierscheibe hat einen Durchmesser von 60 mm und wird mittels Schnurscheibe und Riemen von einem Elektromotor angetrieben. Die zu polierende Prüfplatte wird mit der Filmseite nach unten in der Haltevorrichtung mittels Klemmschrauben festgespannt. Auf der Achse der Haltevorrichtung befindet sich eine Scheibe, an deren Umfang das über eine Rolle zum Kraftmesser führende Seil befestigt ist.

Bei 1000 Umdrehungen der Polierscheibe macht die Schreibtrommel eine volle Umdrehung. Am oberen Ende der Kraftmessfeder ist die Schreibvorrichtung angebracht, die den Kraftaufwand fortlaufend auf das Millimeterpapier der Schreibtrommel aufzeichnet.

Zur Untersuchung eines Poliermittels stellt man auf einer Glasplatte durch mehrmaliges Aufspritzen einen Lackfilm des entsprechenden Lacks her. Der Film wird nach genügend langer Trockenzeit, möglicherweise nach kurzer Ofentrocknung, mit feinem Schleifpapier und Wasser geschliffen. Die so vorbereitete Prüfplatte wird in die Haltevorrichtung der Prüfapparatur eingespannt. Auf der Polierscheibe befestigt man ein kreisrundes Stück Flanell und trägt auf dieses 0,5 g oder eine andere bestimmte Menge des zu prüfenden Poliermittels auf und verteilt es gleichmäßig über die gesamte Arbeitsfläche der Polierscheibe. Nun wird die Haltevorrichtung bis zum Aufliegen der Prüfplatte auf der Polierscheibe gesenkt und der gewünschte Polierdruck eingestellt. Anschließend poliert man eine bestimmte Zeit lang.

Als Ergebnis der Untersuchung erhält man ein Diagramm der Abhängigkeit des Kraftaufwandes P von der Anzahl der von der Polierscheibe vollführten Umdrehungen N . Die von der Kurve und den Koordinatenachsen eingeschlossene Fläche J hat die Bedeutung $\int P \cdot dN$. Die aufgewendete Arbeit ergibt sich nach der abgeleiteten Gleichung:

$$A = 2\pi \cdot R \cdot \int P \cdot dN$$

durch Multiplikation des Flächeninhaltes mit der Apparatekonstanten

2 π . R. Den Flächeninhalt ermittelt man durch Aufzählen oder durch Ausmessen mit einem Planimeter.

Bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Poliermittel arbeitet man immer unter gleichen Polierbedingungen und unter Benutzung von Prüfplatten mit einer Standard-Filmfläche aus einem Nitrocelluloselack. Die Untersuchung der Polierbarkeit verschiedener Lackfilme erfolgt auf ähnliche Weise. Man poliert in diesem Falle die verschiedenen Prüfplatten unter gleichen Bedingungen mit einem Standard-Poliermittel.

Im Verlaufe der mit dem Apparat ausgeführten Untersuchungen ergab sich, daß die zur Überwindung des Reibungswiderstandes erforderliche Kraft bei Erhöhung des Polierdruckes zunimmt. Der Kraftaufwand erwies sich dagegen als unabhängig von der Drehzahl N der Polierscheibe.

Bei der Beurteilung verschiedener nebeneinander untersuchter Poliermittel gilt dasjenige als bestes, das bei geringstem Arbeitsaufwand dem Film den höchsten Glanz verleiht. Aus den in Tabellen angeordneten Versuchsergebnissen ergibt sich, daß starke Unterschiede in dem Wirkungsgrad von Poliermitteln lediglich durch verschiedene Schleifkörper bei sonst gleicher Zusammensetzung der Polierpasten erhalten werden.

Die „Internationale Kommission zur Erforschung der Fettstoffe“¹⁾ veröffentlicht italienische Normen für Farben, Öle und Lacke. Der Nachweis von Fisch- und Meerestieröl fußt auf der Bestimmung der Octobromide, unter denen man die Summe der bromierten, in siedendem Benzin unlöslichen Bestandteile versteht, die man unter bestimmten Bedingungen durch die Einwirkung von Brom auf Rohöl erhält. Bei längere Zeit erhitzten oder raffinierten Fisch- und Meerestierölen fällt die Probe negativ aus. Zum Nachweis der Octobromide schüttelt man in einem 100 *ccm*-Zylinder 10 *ccm* des zu untersuchenden Öles und 50 *ccm* Reagens nach G. Halphen²⁾ 1 Min. lang, saugt nach 4 Stdn. ab, wäscht den Niederschlag mit Äther von 0° und kocht ihn mit 50 *ccm* Benzol je Gramm aus. Man filtriert durch ein mit Dampf geheiztes Filter, wäscht den Filtrerrückstand mit siedendem Benzol und bestimmt den Schmelzpunkt. Er soll oberhalb 190° (bei beginnender Zersetzung) liegen. Die Reaktion von M. Tortelli und E. Jaffe³⁾ beruht auf der Bildung eines chloroformlöslichen, grünen Farbstoffes bei Einwirkung von Brom auf ein Chromogen des Trans. Zur Ausführung der Reaktion schüttelt man 1 *ccm* filtriertes Öl, 6 *ccm* Chloroform, 1 *ccm* Eisessig und 40 Tropfen einer frisch bereiteten 10%igen Brom-Chloroformlösung kräftig durch. Bei Anwesenheit von Fisch- und Meerestierölen zeigt die Lösung eine grüne Färbung mit einem gelblichen oder bläulichen Schein; die Färbung nimmt innerhalb 30 Min. an Intensität zu und schlägt dann nach Braun um. Pflanzliche Öle oder Öle von Landtieren färben hellgelb oder gelb.

¹⁾ Fette u. Seifen 48, 558 (1941). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 45, 254 (1906); 52, 579 (1913). — ³⁾ Chem. Ztg. 39, 14 (1915); vgl. diese Ztschrft. 56, 217 (1917).

Zum Nachweis von Sesamöl in Rohölen mischt man 10 *ccm* filtriertes Öl und 10 *ccm* Salzsäure durch kräftiges Schütteln und gibt, wenn die Säure nahezu farblos geblieben ist, zu dem Gemisch 0,2—0,3 *ccm* des Reagens nach V. Villavecchia und G. Fabris¹⁾. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die Säure karmoisinrot. Falls das Öl Teerabkömmlinge oder ähnliche, die Salzsäure stark verfärbende Substanzen enthält, muß das Ausschütteln mit Säure so lange wiederholt werden, bis diese farblos erscheint.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes sind die aräometrische und die pyknometrische Methode zugelassen.

Der Nachweis von Polybromiden geschieht, indem man 10 *ccm* Öl und 50 *ccm* Reagens nach G. Halphen 1 Min. lang miteinander schüttelt und dann 4 Stdn. stehen läßt. Wenn sich ein Niederschlag bildet, sind Polybromide vorhanden. Für ihre Bestimmung fügt man zu 5 *g* filtriertem Öl 25 *ccm* alkoholische n-Kalilauge und läßt $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückflußkühlung und häufigem Schütteln stehen. Die gebildete Seifenlösung führt man in einen Scheidetrichter über, spült mit 130 *ccm* Wasser nach, überschichtet mit 50 *ccm* Äther und zersetzt die Seifen mit einem geringen Überschuß von 4 n-Salzsäure in Anwesenheit von Methylorange als Indikator.

Die Ausschüttelung der wäßrigen Schicht wird mit Äther wiederholt. Nach dem Vereinigen der ätherischen Auszüge schüttelt man 3mal mit je 50 *ccm* einer 10%igen Natriumchloridlösung aus. Die ätherische Lösung füllt man in einem gewogenen Kolben auf 100 *ccm* auf und trocknet sie. 20 *ccm* der ätherischen Fettsäurelösung und etwa 0,1 *g* Polybromide des gleichen Öles schüttelt man bis zur Bildung einer Suspension in einer 100 *ccm*-Flasche, stellt diese 15 Min. auf Eis und fügt dann 20 *ccm* einer ätherischen Bromlösung in kleinen Mengen unter ständigem Rühren und Beobachten der Temperatur zu. Nachdem man weitere 3 Stdn. auf Eis stehengelassen hat, wird durch einen gekühlten Glasfiltriertiegel filtriert und mit Äther von 0°, der in 100 *ccm* 0,06 *g* Polybromide enthält, gewaschen. Tiegel und Flasche werden unter langsamem Temperaturanstieg bei 95—100° getrocknet und gewogen. Gleichzeitig wird ein Blindversuch ausgeführt. Die Gewichtszunahme des Tiegels und der Flasche mit der Versuchsprobe, vermehrt um den Gewichtsverlust des Tiegels und der Flasche des Blindversuchs, geteilt durch $\frac{1}{5}$ des Gewichts des Ausgangsöles, stellt das Gewicht der in 1 *g* Öl enthaltenen Polybromide dar. Der Gehalt wird in Prozenten angegeben, die Fehlergrenze beträgt $\pm 5\%$.

Die Bestimmung der optischen Drehung führt man mit einem gebräuchlichen Polarimeter im monochromatischen Natriumlicht durch.

Zur Prüfung der Qualität des Holzöles erhitzt man in einer Schale von 12 *cm* Durchmesser 150 *g* filtriertes Öl unter ständigem Rühren mit einem Thermometer innerhalb 4 Min. auf 282° und erhitzt dann so lange bei konstanter Temperatur weiter, bis das Öl beim Herausziehen

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 52, 721 (1913); 55, 286 (1916).

des Thermometers einen Faden zieht. Die Zeit, die von dem Augenblick an, in dem die Temperatur von 282° erreicht war, bis zu dem Augenblick der beginnenden Fadenbildung verstrichen ist, entspricht der Gelierung. Sie darf bei reinem Holzöl nicht mehr als 8 Min. betragen. Man entfernt nun den Brenner und rührt mit einem Metallspatel, bis das Öl fest ist, läßt dann 1 Min. ruhig stehen und zerschneidet das Gel. Ist dieses fest, zerreibbar und nicht klebrig, so wird die Qualität des Holzöles als normal bezeichnet; bei gegenteiligem Verhalten gilt die Qualität als anormal.

Die Erhitzungsprobe, die durch rasches Erhitzen von 10 ccm Öl auf 320° in verschlossenem Gefäß ausgeführt wird, muß nach dem Erkalten ein Öl ergeben, das flüssig und niederschlagsfrei ist; falls das Öl nicht bereits entfärbt ist, muß es heller werden; entfärbte Öle dürfen nicht nachdunkeln.

Zur Bestimmung des Unverseifbaren werden 10–20 g filtrierte Öl auf 0,01 g genau eingewogen und mit 65 ccm wäbrig-alkoholischer Kalilauge (10%ig) am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Die verseifte Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt; die ätherischen Extrakte werden so lange mit Wasser gewaschen, bis sie gegen Phenolphthalein neutral reagieren. Man trocknet mit Natriumsulfat, dampft den Äther ab, trocknet den Rückstand bei $105-110^{\circ}$ und wägt. Die Fehlergrenzen der Methode sind $\pm 10\%$.

Zur Bestimmung der Gesamtfettsäuren wird die nach dem Verseifen erhaltene Seifenlösung mit 50 ccm Äther und verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Die Sauerwässer trennt man ab und wäscht die ätherische Lösung neutral, trocknet dann den Extrakt und bestimmt die Menge der in Äther löslichen Substanz. Die Fehlergrenzen betragen $\pm 1\%$.

Aus 5 g der Gesamtfettsäuren bestimmt man den Gehalt an oxydierten Fettsäuren, indem man sie bis zum völligen Schmelzen auf dem Wasserbad erwärmt und 20 Teile Petroläther hinzufügt. Nach Homogenisierung des Gemisches läßt man es 15 Stdn. in verschlossener Flasche stehen, filtriert und wäscht mit wenig Petroläther nach. Hierauf wäscht man das Gefäß und das Filter mit Aceton, wobei man das Filtrat in einem genau gewogenen Kolben auffängt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes auswägt. Die Fehlergrenzen betragen $\pm 5\%$.

Aus weiteren 2 g Gesamtfettsäuren bestimmt man den Gehalt an Lactonen und Anhydriden, indem man die Einwage in 100 ccm genau neutralisiertem, 95%igem Äthanol löst und mit einer 0,5 n-Kaliumhydroxydlösung gegen Phenolphthalein oder Alkaliblauf 6 B titriert. Nach der Formel:

$$NZ = \frac{c \cdot 28,5}{P}$$

berechnet man dann die Neutralisationszahl (NZ). In der Formel bedeutet c die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter 0,5 n-Kaliumhydr-

oxydlösung und P das spezifische Gewicht der Gesamtfettsäuren. Weiterhin ermittelt man die Verseifungszahl.

Der Prozentgehalt L an Lactonen und Anhydriden wird dann nach folgender Formel errechnet:

$$L = \frac{\text{Neutralisationszahl} - \text{Verseifungszahl}}{1,989}$$

Die Bestimmung der Harzsäuren erfolgt nach der Methode von D. Mc Nicoll¹⁾. Das Sediment wird bei etwa 1500 Umdrehungen je Minute abzentrifugiert und volumetrisch bestimmt.

Zur Bestimmung der Fremdsubstanzen löst man 20 g der Probe in 200 ccm Äthanol und filtriert nach 30 Min. Der Filtrerrückstand wird mit wenig Äther fettfrei gewaschen, bei 105—110° getrocknet und gewogen.

Die Viscositätsmessung wird mit dem Höpplerviscosimeter vorgenommen. L. Hänel.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. P. Kainrath.

Literatur. E. Abderhalden, Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-chemisches Praktikum. Sechste, ergänzte Auflage. VII, 90 Seiten mit 70 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis kart. RM. 3.—.

Etwa 1½ Jahre nach dem Erscheinen der fünften Auflage²⁾ liegt die sechste Auflage dieser beliebten Anleitung vor. Abgesehen von einzelnen Ergänzungen sind Änderungen nicht vorgenommen worden; der Hinweis, daß die neue Auflage vorliegt, dürfte daher genügen. R. Fresenius.

Über eine neue und direkte Methode zur Kreatinbestimmung hat Ch. F. Schaffer³⁾ einen vorläufigen Bericht geliefert. Die Bestimmung des Kreatins im Urin war bisher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da lediglich aus der Differenz des vor und nach der sauren Hydrolyse des Harns gefundenen Kreatinins auf seine Menge geschlossen wurde. Tatsächlich wurde festgestellt, daß infolge der Gegenwart von Acetessigsäure falsche Werte für Kreatin gefunden werden. Ein Kupferreagens, das zwar durch stickstoffhaltige Substanzen wie Harnsäure, Kreatin, Kreatinin und Allantoin, aber nicht durch Zucker reduziert wird, benutzte H. W. Larson⁴⁾ zur colorimetrischen Bestimmung des Allantoins. Setzt man zu Urin Allantoin zu, so findet man zu hohe Werte, die auf das vorhandene Kreatin zurückzuführen sind. Da aber der menschliche Harn nur vernachlässigbare Mengen Allantoin enthält, bildet seine Reduktionswirkung auf eine alkalische Kupfersalzlösung ein Maß für das vorhandene Kreatin. Proteine und andere störende Substanzen fällt man mit Phosphorwolframsäure, deren Überschuß man durch Bleiacetat, das gleichzeitig den Rest

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 40, 124 T (1921); vgl. diese Ztschrft. 79, 227 (1930). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 123, 379 (1942). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2001 (1938). — ⁴⁾ Journ. of Biol. Chem. 94, 727 (1932).

der störenden Substanzen mitnimmt, entfernt. Das überschüssige Blei wird dann mit Schwefelsäure ausgefällt. Ist Zucker anwesend, so muß er vorher fermentativ entfernt werden¹⁾ oder, was vorzuziehen ist, gleichzeitig nach O. Folin und H. Wu²⁾ bestimmt werden. Die Alkalität der Lösung wird so gewählt, daß wohl Kreatin sein höchstes Reduktionsvermögen entfaltet, aber Zucker ohne Einfluß bleibt. Die zur Bestimmung erforderlichen Reagenzien sind: 1. reinste Phosphorwolframsäure, 2. basische Bleiacetatlösung³⁾, 3. 5%ige Schwefelsäure, 4. Folins ammoniakalisches Kupferreagens⁴⁾, 5. 20%ige Natronlauge, 6. Molybdänsäure-Reagens²⁾ und 7. 100 mg Kreatin, zu 100 ccm mit Wasser gelöst. Die Bestimmung wird wie folgt ausgeführt: 1,5 g Phosphorwolframsäure werden in einem 30—50 ccm-Zentrifugenrohr in 6 ccm Wasser gelöst und mit 4 ccm des Harns versetzt. Man zentrifugiert bis zur Klärung, setzt 4 ccm Bleiacetatlösung zu und schleudert neuerlich ab. Nach Zusatz von 6 ccm der Schwefelsäure zentrifugiert man wieder bis zur Klärung und bringt 2 ccm der Lösung in ein Folin-Wu-Zuckerbestimmungsrohr⁵⁾. Nach Zusatz von 2 ccm der ammoniakalischen Kupfersalzlösung und 1 ccm der Natronlauge wird 10 Min. im stark kochenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 2 ccm Molybdänsäurereagens zu und verdünnt bis zur Marke. Man vergleicht sofort mit einer ebenso hergestellten, 1 mg Kreatin enthaltenden Vergleichsprobe.

P. Kainrath.

¹⁾ O. Folin u. A. Svedberg, Journ. of Biol. Chem. 70, 405, 418 (1926). — ²⁾ Journ. of Biol. Chem. 41, 367 (1920); vgl. diese Ztschrft. 63, 206 (1923). — ³⁾ Ph. B. Hawk, O. Bergeim, B. Oser und A. G. Cole, Practical Physiological Chemistry, 11. Aufl. (1937). — ⁴⁾ Journ. of Biol. Chem. 82, 88 (1929). — ⁵⁾ Journ. of Biol. Chem. 43, 197 (1920).